А. З. Лисицын, А. А. Зейфман

Очень нестандартные задачи по химии

Под редакцией
В. В. Ерёмина

Электронное издание

Москва
Издательство МЦНМО
2015

УДК 54
ББК 24.1
Л63

Лисицын А. З., Зейфман А. А.
Очень нестандартные задачи по химии / Под ред. В. В. Ерёмина.
Электронное издание.
М.: МЦНМО, 2015.
190 с.
ISBN 978-5-4439-2441-0

Сборник содержит более 500 нестандартных задач по неорганической, органической и физической химии. Задачи разделены на несколько уровней сложности, ко всем задачам даны ответы и/или указания. Сборник предназначен в первую очередь для подготовки к олимпиадам и для дополнительных занятий по химии в школе: элективных курсов, школьных кружков. Однако он будет интересен не только школьникам и учителям, но и студентам, преподавателям, научным работникам — всем, кто связан с химией и интересуется красивыми и необычными химическими структурами и превращениями.

Подготовлено на основе книги:
Лисицын А. З., Зейфман А. А. Очень нестандартные задачи по химии / Под ред. В. В. Ерёмина. — М.: МЦНМО, 2015. — 192 с.
ISBN 978-5-4439-0337-8.

Издательство Московского центра
непрерывного математического образования
119002, Москва, Большой Власьевский пер., 11
тел. (499) 241–08–04
http://www.mccme.ru

ISBN 978-5-4439-2441-0

© Зейфман А. А., 2015
© МЦНМО, 2015

Оглавление

От редактора 4

Предисловие 6

Неорганическая химия, уровень 1 8

Задачи (8). Ответы и указания (18).

Неорганическая химия, уровень 2 21

Задачи (21). Ответы и указания (45).

Неорганическая химия, уровень 3 49

Задачи (49). Ответы и указания (62).

Органическая химия, уровень 1 64

Задачи (64). Ответы и указания (69).

Органическая химия, уровень 2 71

Задачи (71). Ответы и указания (97).

Органическая химия, уровень 3 113

Задачи (113). Ответы и указания (135).

Органическая химия, уровень 4 149

Задачи (149). Ответы и указания (159).

Комбинированные задачи 165

Задачи (165). Ответы и указания (171).

Физическая химия и расчётные задачи 173

Задачи (173). Ответы и указания (177).

Решения избранных задач 179

От редактора

Перед вами — совершенно уникальная книга. На первый взгляд это обычный сборник задач, в котором к тому же нет ни примеров, ни подробных решений, а есть лишь условия и краткие ответы. Но как только вы начнёте решать эти задачи, вы поймёте, что всё очень необычно и вы попали в мир высокого химического интеллекта, созданный авторами. При решении задач вы испытаете множество сильных эмоций — бессилие и отчаяние в первые моменты, острое желание заглянуть в ответ и узнать, что же такое авторы задумали, затем — высокое интеллектуальное напряжение и, наконец (в удачном случае), — восторг от правильного решения. Эта книга гарантирует вам интеллектуальное удовольствие и массу впечатлений. Всё это от того, что она написана с любовью — любовью к химии и к интеллектуальному труду, и вы это почувствуете, работая с книгой.

Уникальность книги — в том, что в ней нет не только типовых задач, но и вообще нет двух задач, похожих друг на друга. Приёмы и идеи, найденные вами для одной задачи, не будут работать для другой. Каждый раз при решении вам надо будет придумывать что-то новое. Вам придётся очень крепко подумать и как следует поработать с источниками химической информации, но в результате вы узнаете очень много нового и интересного о химических структурах и превращениях, а иногда по-новому взглянете на то, что уже знаете. Работая с книгой, вы сильно вырастете как химик — и не только в плане конкретных знаний, но и в умении применять общие законы и принципы химии. Условие только одно — придётся очень много трудиться: в этих задачах на поверхности не лежит ничего.

Несколько простых советов по работе с книгой (разумеется, вы не обязаны им следовать).

1. Старайтесь не заглядывать в ответы, разве что в самом крайнем случае, — иначе вы лишите себя большого удовольствия от самостоятельного решения.

2. Не старайтесь решать много задач сразу — трёх-четырёх в день более чем достаточно, иначе «вынос мозга» гарантирован, так как задачи интеллектуально очень насыщенны.
3. Не зацикливайтесь на нерешённых задачах, их в любом случае будет довольно много. Не получается одна задача — переходите к другой, из другой темы, другого уровня. Нет глубокого смысла решать задачи подряд.
4. Не стесняйтесь и не расстраивайтесь, если некоторые задачи не решаются. Ведь они могут быть основаны на фактах или идеях, которых вы пока ещё не знаете. Если совсем не получается и зашли в полный тупик — пишите автору или редактору (vadim@educ.chem.msu.ru), мы постараемся помочь.
5. Если удалось решить задачу — запишите решение и сохраните его, иначе через какое-то время забудете и придётся решать по-новой.

Желаю вам увлекательной и плодотворной работы.

В заключение хочу поблагодарить Алексея Зейфмана за возможность поработать с таким интересным текстом. Низкий поклон и светлая память Александру Зосимовичу Лисицыну, создавшему эти замечательные задачи!

Вадим Ерёмин,
профессор химического факультета МГУ

Предисловие

В этой книге собраны задачи, сочинённые моим учителем Александром Зосимовичем Лисицыным. Он воспитал не одно поколение лицеистов[1], многие из которых успешно выступали на российских и международных олимпиадах и, что не менее важно, выбрали химию в качестве своей профессии. Уже несколько лет Александра Зосимовича нет с нами, поэтому я посчитал своим долгом сделать всё, чтобы эта сторона его многогранной учительской деятельности не осталась забытой, а приносила пользу (и удовольствие) школьникам и всем тем, кто любит необычные задачи по химии.

Александр Зосимович был необыкновенным человеком; уникальны и эти задачи. Сначала при подготовке этой книги я пытался подробно описывать ход решения каждой задачи, но очень быстро понял, что почти во всех случаях решение неформализуемо и не может быть изложено шаг за шагом. В каждой задаче (даже в задачах первого уровня) есть изюминка (а в некоторых — даже не одна), не поняв которую решение не найти. Однако если вы поняли суть задачи, заглядывать в ответы скорее всего не придётся — решение само сложится в цельную картину, как паззл, и вы поймёте, что оно правильное.

Большинство задач в этом сборнике — так называемые «угадайки». Несмотря на обилие количественных данных в некоторых задачах, не нужно решать их простым перебором. Приведу пример — одну из задач (неорганическая химия, уровень 3, задача 20) мы решали наперегонки с коллегой, он написал специальную программу для автоматического перебора вариантов, а я искал решение из общехимических соображений. В результате я нашёл ответ достаточно быстро, а в его программу (на написание которой пришлось потратить немало времени) закралась ошибка, которая не позволила найти правильное решение. Поэтому перед тем, как браться за калькулятор,

[1] Учеников Вологодского государственного естественно-математического лицея, ВГЕМЛ, сейчас — ВМЛ.

попытайтесь понять химию задачи, построить гипотезу, качественно объясняющую все процессы, описанные в ней, и лишь затем переходите к расчётам.

Не сомневаюсь, что, решив все задачи из этого сборника, вы без труда справитесь с любой олимпиадной задачей по химии. Интересного и занимательного чтения!

Если у вас появятся замечания, предложения или вопросы по задачам — пишите по адресу: azeif@mail.ru.

Алексей Зейфман,
ученик Александра Зосимовича,
двукратный абсолютный победитель
Международной химической олимпиады,
канд. хим. наук

Благодарности

Я хочу выразить благодарность Артёму Жирнову и Игорю Новожилову за помощь в решении задач по физической химии, Вадиму Владимировичу Ерёмину — за решение задач по неорганической и физической химии и помощь в подготовке книги к печати.

Прочитайте перед решением!

Если в условиях задачи не сказано иное:

— атомные массы всех элементов округляйте до целых чисел, атомную массу хлора считайте равной 35,5[2];
— считайте, что все реакции протекают количественно, все осадки выпадают полностью и не содержат остатков растворителя;
— объёмы всех газов даны при нормальных условиях (1 атм, 0°C);
— содержание элементов дано в массовых процентах.

[2] Конечно, согласно правилам округления, если массовая доля в условии указана с четырьмя значащими цифрами, то атомные массы необходимо тоже использовать с четырьмя значащими цифрами; тем не менее, это неудобно, так как целые атомные массы помнят почти все, а два знака после запятой можно посмотреть только в таблице Менделеева; можно было бы округлить массовые доли в условии до двух значащих цифр, но это бы существенно усложнило решение задачи.

Неорганическая химия, уровень 1

Задачи

1. Две кислоты, реагируя между собой, образуют только газ с $M = 44$ г/моль и серную кислоту в мольном соотношении 1 : 2. Найдите эти кислоты и предложите способ их синтеза исходя из более простых соединений.

2. Действие нитрата бария на смесь двух растворимых в воде неорганических сульфатов массой 13,04 г в водном растворе даёт 22,37 г сульфата бария. Образовавшийся при этом раствор смеси двух нитратов упарили, остаток прокалили. Осталось 1,2 г серого порошка. Действие на исходный раствор смеси сульфатов NaOH не даёт осадка, но изменяет цвет раствора. Найдите качественный и количественный состав смеси.

3. К раствору нитрата металла добавляют сильно щелочной раствор. При этом в осадок выпадает бинарное соединение металла чёрного цвета с содержанием металла 97,77 %. Щелочной раствор может быть получен реакцией калия с жидким соединением **X**, причём реакция сопровождается выделением водорода. Найдите вещества и напишите уравнения реакций.

4. Имеются два кислородных соединения хлора **А** и **Б**, оба содержат по 52,6 масс. % хлора. Вещество **А** — жёлто-зелёный газ, **Б** — легкокипящая взрывоопасная жидкость. Оба окисляются озоном до соединений **А1** и **Б1** соответственно, которые также содержат одинаковое количество хлора — по 42,5 масс. %. Вещество **А1** — красная жидкость, **Б1** — бесцветные кристаллы. Определите структуру всех веществ. Как получить исходные вещества **А** и **Б**?

5. Используемый на практике состав представляет собой двухкомпонентную стехиометрическую смесь, способную к самопроизвольной реакции в определённых условиях. Эта смесь массой 10 г при обработке щёлочью выделяет 2,95 л газа. После протекания самопроизвольной реакции продукты при обработке разбавленной соляной

кислотой выделяют 2,21 л того же газа. Объёмы газов измерены при нормальных условиях. Найдите состав смеси. Как она называется?

6. Фторид неизвестного металла обработали парами воды при температуре около 400 °C. Образовавшуюся газовую смесь пропустили при той же температуре через трубку над медным порошком. Известно, что если взять 6,00 г фторида, то после реакции останется 4,16 г чёрного остатка, а привес трубки составит 1,31 г. Найдите фторид.

7. Алюмотермия соединения **X** является способом получения металла **M** высокой чистоты. Известно, что при реакции с 25,00 г вещества **X** образуется 25,76 г оксида алюминия. Найдите металл.

8. Приведите пример соединения, в котором ацетат-ион выступал бы как бидентантный лиганд. Опишите структуру этого соединения и характер химической связи в нём.

9. 3,000 г соли **X** при нагревании разлагается на 1,318 г нелетучего металла, 0,241 г летучей соли **A**, 1,315 г летучей кислоты **K** и 101 мл (н. у.) газообразного простого вещества. Напишите уравнение реакции.

10. Отделение элемента **X** при выделении его из руд основано на том, что он, в отличие от примесных алюминия и железа, не осаждается из растворов карбонатом аммония, взятым в избытке на холоде. Однако при кипячении раствора он выпадает в осадок, но это осаждение не полно. Более полное осаждение достигается, если на этот раствор действовать хлоридом кобальта. Состав осадка: Co — 12,66 %, N — 18,03 %, C — 7,73 %, H — 6,22 %, **X** — 3,86 %, остальное — кислород. Найдите элемент **X** и напишите уравнения реакций.

11. Действие на раствор 8,00 г хлорида металла **M** избытка раствора ацетата натрия приводит к выпадению 10,15 г нерастворимого осадка. Этот осадок плавится и перегоняется под вакуумом без разложения. Данный метод может служить для глубокой очистки металла **M**. Разложение этого вещества проходит только при 600 °C в газовой фазе, при этом среди прочих продуктов образуется оксид металла **M** высокой чистоты. Найдите металл.

12. Спектр ЯМР ^{19}F пентафторида сурьмы при 0 °C состоит из трёх линий с соотношением 2 : 2 : 1, а при температуре 25 °C линии сливаются в один сигнал. Предположите структуру пентафторида сурьмы при пониженной температуре.

13. Металл **X** растворяется в концентрированной соляной кислоте с выделением водорода, однако это количество водорода меньше, чем при растворении такого же количества металла в разбавленной серной кислоте, на 5 %. Известно, что если безводный высший хлорид

металла **X** расплавить и в нём растворить 5 % (мольных) металла **M**, то полученный расплав проводит электрический ток и, растворяясь в воде, выделяет водород. Известно, что молекулярные массы высшего и низшего хлоридов относятся как 5 : 8 при комнатной температуре и как 5 : 4 при 1000 °C. Найдите металл **X** и объясните поведение его соединений в растворах.

14. Две соли **X** и **Y** массой 8,00 г и 2,00 г соответственно реагируют между собой с образованием единственного продукта — труднорастворимой в воде соли **Z** массой 10,00 г. Если 8,00 г соли **X** подвергнуть разложению, то образуется только 7,507 г соли **Z** и кислород. Найдите соли, если известно, что соль **Y** является бинарным соединением.

15. Известно, что растворимость перхлоратов в воде падает от натрия к цезию. Однако если рассматривать растворимость этих солей в безводной хлорной кислоте, то растворимость падает в обратном направлении. Из этих растворов при охлаждении кристаллизуются вещества состава $MClO_4 \cdot HClO_4$. Каково строение этих веществ?

16. Раствор неизвестной соли объёмом 100 мл разделили на 10 равных частей по 10 мл. К каждой части добавили железный порошок массой 0,1 г, 0,2 г, 0,3 г и т. д. до 1 г. После того как реакция заканчивалась, осадок, образовавшийся в каждой части, отфильтровывали и взвешивали. Масса осадка в зависимости от массы порошка железа приведена в таблице.

m(Fe), г	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1,00
m(ос), г	0,514	1,029	1,543	1,897	1,611	1,325	1,04	0,908	1,008	1,108

Какая соль была в растворе и какова её масса? Атомные массы в расчётах округлите до целых чисел.

17. 2,24 л жёлто-зелёного газа при реакции с избытком озона даёт 8,35 г красного взрывчатого масла, которое при взрыве даёт 4,48 л смеси двух газов. Пропускание этой смеси через щёлочь приводит к уменьшению объёма до 3,36 л. Определите вещества. Все объёмы измерены при н. у.

18. При взаимодействии концентрированных водных растворов аммиака и хлорида алюминия выпал осадок, прокаливание 1,00 г которого даёт 0,85 г остатка, нерастворимого в воде. Напишите уравнение проведённой реакции.

19. Растворение 4,000 г неизвестного металла в разбавленной азотной кислоте привело к образованию раствора, на титрование

которого потребовался раствор, содержащий 0,629 г $KMnO_4$ и серную кислоту. Определите металл.

20. Растворение 4,000 г неизвестного металла в разбавленной азотной кислоте привело к образованию раствора, на титрование которого потребовался раствор, содержащий 7,292 г $KMnO_4$ и серную кислоту. Определите металл.

21. Расшифруйте неорганические вещества **A**, **B** и **C**:

$\mathbf{A} + O_2 \rightarrow \mathbf{B} + \mathbf{C}$;

$\mathbf{B} + HCl \rightarrow \mathbf{A} + \mathbf{C} + H_2O$.

22. Металл **А** не реагирует с разбавленной соляной кислотой, металл **Б** растворяется в соляной кислоте. Оксид металла **Б** не растворяется в воде, но растворяется в соляной кислоте без выделения газа, а полученный при этом раствор реагирует с металлом **А**. В этой реакции также не выделяются газы и не образуется никакого осадка. О каких металлах идёт речь? Напишите уравнения проходящих реакций.

23. При взаимодействии 5,0 г оксида металла с соляной кислотой выделяется столько же хлора, сколько необходимо для превращения в хлорид 2,8 г этого металла, причём известно, что в обеих реакциях образуется один и тот же хлорид, в котором металл трёхвалентен. Определите металл и напишите уравнения реакций.

24. Некоторый оксид элемента **X** при сильном нагревании в вакууме теряет 63,43 % своей массы. Этот же оксид при нагревании на воздухе образует летучий оксид, масса которого в 1,11 раз больше массы исходного оксида. Определите формулы оксидов, о которых идёт речь, напишите уравнения реакций, а также уравнение реакции исходного оксида с концентрированной азотной кислотой.

25. При взаимодействии 2,00 г иода с неизвестным раствором выделяется 88,19 мл (н. у.) газа, причём образующийся раствор бесцветен и имеет pH больше 7. Предложите состав раствора.

26. Оксид **А** реагирует с серой в мольном соотношении 1 : 1, причём образуются сернистый газ и другой оксид **Б**. Оксид **А** при реакции с хлористым тионилом образует сернистый газ и оксохлорид **В**. При этом для получения того же количества сернистого газа, что и в первой реакции, требуется втрое меньшее количество **А**. Оксид **Б** реагирует с хлором с образованием оксида **А** и оксохлорида **В**, причём отношение масс оксохлорида **В** и оксида **А** составляет 3,813. Определите формулы веществ **А**, **Б**, **В**.

27. При разложении оксида неизвестного элемента образуется только смесь газов с плотностью 3,2 г/л при нормальных условиях. Какой это оксид?

28. Три элемента образуют два соединения состава $\mathbf{A_3BC_3}$(I) и $\mathbf{A_3BC_4}$(II). В первом соединении массовая доля элемента **C** — 24,36 %. Какова массовая доля элемента **C** во втором соединении? Определите элементы **A**, **B**, **C**.

29. Три элемента **A**, **B** и **C** образуют между собой попарно три соединения, причём каждый элемент во всех трёх соединениях проявляет одну и ту же валентность. Известно, что массовая доля элемента **A** в соединении с **B** — 75 %, а массовая доля элемента **B** в соединении с **C** — 7,8 %. Определите массовую долю элемента **C** в соединении с **A** и найдите элементы.

30. Элемент **А** образует два оксида **Б** и **В**. При разложении 100 г оксида **Б** образуется **В** и 24 г кислорода. С другой стороны, 100 г оксида **Б** при реакции с простым веществом **А** образует 152 г оксида **В**. Какой это элемент и какие оксиды?

31. При взаимодействии 1,6 г чёрного порошка с избытком концентрированной серной кислоты получили только 0,02 моль сульфата двухвалентного металла, 3,2 г сернистого газа (SO_2) и 1,08 г воды. Определите формулу чёрного порошка и напишите уравнение реакции.

32. Оксид металла **M** — вещество **X** — реагирует при кипячении с разбавленной H_2SO_4, в результате образуются металл **M** и раствор сульфата. Известно, что **X** растворяется в концентрированной H_2SO_4, при этом образуется раствор того же сульфата и выделяется сернистый газ. Металл **M** также растворяется в концентрированной H_2SO_4 при нагревании, и при этом тоже выделяется сернистый газ и образуется раствор того же сульфата. Массы серной кислоты, необходимые для реакций с равными массами оксида **X** и металла **M**, по этим трём реакциям относятся как 2 : 6 : 9 соответственно. Определите формулу исходного оксида.

33. Объясните следующие экспериментальные факты.

1. Раствор, полученный при реакции цинка с разбавленной HNO_3, обесцвечивает раствор $KMnO_4$.
2. При кипячении раствора $KMnO_4$ с избытком KOH цвет раствора постепенно меняется на зелёный, а при подкислении цвет восстанавливается и образуется бурый осадок.
3. Действие цинка на раствор сульфата кобальта приводит к выделению газа.
4. Взаимодействие алюминия с насыщенным раствором карбоната натрия при нагревании приводит к выделению газа.
5. Водород, полученный действием соляной кислоты на чугунную стружку, имеет неприятный запах.

34. При взаимодействии 1,00 г сульфата неизвестного металла в растворе с перманганатом калия в осадок выпало: а) 0,191 г MnO_2; б) 0,96 г MnO_2. Определите формулы каждого из сульфатов.

35. Взаимодействие раствора, содержащего 1,0 г нитрата ртути(II), с избытком неизвестного раствора приводит к выпадению 2,8 г индивидуального, содержащего ртуть бинарного соединения. Предложите состав раствора.

36. Определите неизвестные вещества:

$Mg + \mathbf{X} \rightarrow \mathbf{A} + \mathbf{B} + H_2O$;

$Mg(OH)_2 + \mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A} + \mathbf{D} + H_2O$;

$\mathbf{D} + \mathbf{X} \rightarrow \mathbf{B}$.

37. Определите неизвестные вещества:

$S + \mathbf{X} \rightarrow \mathbf{A} + \mathbf{B}$;

$BaS + \mathbf{X} \rightarrow \mathbf{D} + \mathbf{E}$;

$\mathbf{A} + \mathbf{D} \rightarrow S + \mathbf{B}$;

$BaO + \mathbf{X} \rightarrow \mathbf{E} + \mathbf{B}$.

38. 6,00 г оксида металла **А** восстанавливаются 1,125 г угля до металла. При этом образуются газы, которые могут восстановить 36,00 г оксида **А** с образованием 34,80 г оксида **Б**. Определите металл, оксиды и напишите уравнения реакций.

39. Прокаливание 1,0 г неорганического вещества в токе кислорода приводит к образованию 1,4 г остатка и выделению 448 мл (н. у.) азота. Определите вещество.

40. Газы **X** и **Y** не реагируют с кислородом. Смесь, состоящая из 50 объёмов газа **X** и 2 объёмов газа **Y**, может прореагировать с 24,5 объёмами кислорода с образованием 48 объёмов газообразного продукта и твёрдого осадка. О каких газах идёт речь? Найдите формулу твёрдого осадка. Все приведённые в задаче наблюдения относятся к температуре 60 °C.

41. При действии избытка сероводорода на раствор хлорида металла выпадает 0,77 г нерастворимого в соляной кислоте осадка. При действии на такое же количество того же раствора избытка сульфида натрия на холоде образуется 5,00 г осадка, частично растворимого в соляной кислоте с выделением 1,077 л (н. у.) сероводорода. Определите хлорид и напишите уравнения протекавших реакций.

42. Нерастворимая в воде бесцветная соль **X** обладает следующими свойствами:

1) реагирует с соляной кислотой, и при этом выпадает светло-жёлтый осадок;
2) обесцвечивает бромную воду, причём образуется осадок соли **Y**, не растворимый ни в воде, ни в кислотах;

3) при прокаливании на воздухе образует сернистый газ и соль **Y**;
4) при сливании растворов, полученных в опытах 1 и 2 после фильтрования осадков, также выпадает осадок **Y**.

Приведите пример солей **X** и **Y**, отвечающих условиям задачи.

43. Была проведена серия опытов, в каждом из которых навеска кальция была нагрета с 224 мл (н. у.) неизвестного газообразного соединения. После окончания реакции вещества привели к нормальным условиям и измерили объём получившихся газов. Результаты опытов приведены в таблице.

m(Ca), г	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	Избыток
$V_{газ}$, мл	168	112	224	336	224	112	0	0

О каком газе идёт речь? В каких опытах твёрдые остатки после окончания реакций были индивидуальными веществами? Назовите эти вещества и напишите уравнения реакций.

44. Растворы двух неорганических веществ в воде слили, и при этом выпал осадок и выделился газ. Предложите три принципиально различных примера пар растворов, для которых масса выделившегося газа будет больше массы выпавшего осадка. Считайте, что очень хорошо растворимые в воде газы (аммиак, галогеноводороды) из растворов не выделяются.

45. Два неорганических вещества растворили в воде (при растворении возможно протекание химической реакции). При сливании полученных растворов выпал осадок, масса которого оказалась больше суммы масс исходных неорганических веществ. Приведите три принципиально различных примера пар таких веществ.

46. Оксид меди(II) обработали водным раствором. При этом оксид меди(II) полностью прореагировал и остался осадок, масса которого меньше массы исходного оксида меди(II). Предложите состав раствора.

47. Оксид кальция обработали водным раствором. При этом оксид кальция полностью прореагировал и остался осадок, масса которого меньше массы исходного оксида кальция, а раствор не содержит гидроксида кальция. Предложите состав раствора.

48. Хлор пропустили через водный раствор. При этом хлор полностью прореагировал и остался осадок, масса которого меньше массы исходного хлора. Предложите состав раствора.

49. Определите неизвестные вещества:

А(бел.) + **Б**(газ) → **В**(син.);

А + O_2 → **Г**(чёрн.) + **Б**;

Г + **Д**(кислота) → **В** + H_2O;
А + H_2 → **Е**(красн.) + **Д**;
Е + **В** → **А**.

50. К 10,0 г 20 %-ного раствора вещества **А** добавили 2,5 г нерастворимого в воде вещества **Б**. При этом получили 3,235 г осадка, 0,898 г газа без запаха и жидкость над осадком, которая по данным анализа оказалась практически чистой водой. Реакция между **А** и **Б** не является окислительно-восстановительной. Определите состав исходных веществ и полученного осадка. В расчётах полагайте, что в полученном осадке находятся только безводные соли.

51. Вещества **А–Е** содержат неизвестный элемент **X**, причём имеют место следующие превращения:

1) **А** + HCl → **Б** + H_2O;
2) **Б** + **В** → **Г**;
3) **Г** + NaOH → **Д** + NaCl + H_2O;
4) **Д** + Cl_2 → **Б** + **А**;
5) **Б** + NaOH → **Е** + NaCl;
6) **Е** → **А** + H_2O;
7) **А** + H_2 → **В** + H_2O.

Определите **X**, напишите уравнения реакций.

52. Оксид металла, имеющий чёрный цвет, при нагревании переходит в вещество оранжевого цвета, при обработке которого разбавленной азотной кислотой в виде осадка вновь образуется оксид чёрного цвета. Во сколько раз уменьшается масса оксида после такой обработки? Напишите уравнения реакций.

53. Нитрат первого металла при нагревании разлагается только на оксид этого металла и оксид азота(IV). Нитрат второго металла при нагревании разлагается на оксид этого металла, оксид азота(IV) и оксид азота(II) в молярном соотношении 1 : 1. Какие это металлы?

54. В раствор, содержащий нитраты двух металлов, поместили 1,00 г кобальта. После окончания реакции осадок отфильтровали и получили 3,51 г осадка. К фильтрату добавили ещё 1,00 г кобальта. После окончания реакции и фильтрования получили 3,02 г осадка. К фильтрату снова добавили 1,00 г кобальта. После окончания реакции и фильтрования получили 2,01 г осадка. К фильтрату снова добавили 1,00 г кобальта и получили 1,51 г осадка, а фильтрат после этого содержал только нитрат кобальта. Определите, какие соли содержал раствор и какова их масса?

55. 100 г 37,8 %-ной азотной кислоты обработали избытком меди. Выделившуюся смесь оксидов азота(II) и (IV) пропустили через трубку

с избытком раскалённой меди. Привес трубки составил 4,2 г. Рассчитайте массовую долю нитрата меди в полученном растворе.

56. Равные массы сплава калия и кальция и сплава алюминия и бария выделяют равное количество водорода из воды. Известно, что массовая доля одного из металлов в первом сплаве равна массовой доле одного из металлов во втором сплаве. Рассчитайте составы сплавов.

57. Имеющегося в распоряжении раствора HCl хватит, чтобы растворить 10 г цинка, но не хватит, чтобы растворить 11 г железа. Полученного при реакции с железом водорода хватит, чтобы восстановить 36,8 г PbO. Такое же количество водорода может быть получено при обработке 15 г металла **X** водой. Определите количество HCl в исходном растворе.

58. Восстановление 6,000 г неизвестной соли избытком CO при нагревании даёт следующие продукты: 0,889 г CO_2, 4,180 г растворимой в воде соли **X** и 2,343 г твёрдого оксида **Y**, нерастворимого в воде. Определите неизвестные вещества, напишите уравнение реакции.

59. Обработка стружки белого чугуна разбавленной уксусной кислотой приводит к медленному его растворению с образованием раствора ацетата железа(II). При этом остаётся нерастворимое в разбавленной уксусной кислоте серое вещество **X**. Оно полностью растворимо в крепкой соляной кислоте с образованием хлорида железа(II) и сложной смеси газообразных продуктов, но независимо от состава этой смеси из 1,8 г вещества **X** можно получить 448 мл (н. у.) газов, а плотность смеси по водороду постоянна и равна 4,5. Объясните с химической точки зрения происходившие процессы и оцените приближённо состав смеси продуктов реакции с соляной кислотой, если в ней объёмная доля основного вещества равна 54 %.

60. При реакции неизвестного металла с азотной кислотой получили 17,85 г нитрата металла, 784 мл (н. у.) оксида азота(II) и воду. Определите металл.

61. 100 г раствора, содержащего соляную и серную кислоту, обработали 50 г карбоната бария. При этом выделилось 4,975 л (н. у.) углекислого газа и осталось 22,89 г нерастворившегося остатка. Рассчитайте массовые доли кислот в исходном растворе.

62. 1,00 г 30 %-ного раствора неизвестного вещества в этаноле при сгорании даёт 1,11 л (н. у.) углекислого газа и 0,994 г воды. Определите формулу вещества, которое находилось в растворе.

63. 10 л (н. у.) смеси аммиака и водорода нагрели при 400 °C с недостатком CuO. После окончания реакции оказалось, что объём газообразных при 400 °C продуктов реакции на 12 % больше объёма

исходных веществ, а плотность по водороду полученной смеси газов равна $^{64}/_{7}$. CuO прореагировал полностью. Сколько граммов CuO было взято для реакции?

64. В смеси оксида двухвалентного металла и его карбоната массовая доля углерода равна 2,89 %, а массовая доля кислорода равна 14,12 %. Определите металл.

65. В сосуд, содержащий 10 л (н. у.) хлороводорода, внесли металлический калий. После окончания реакции и приведения продуктов к нормальным условиям оказалось, что объём непрореагировавшего газа составил 2 л. Рассчитайте массу полученного в реакции твёрдого остатка.

66. В окислительно-восстановительных реакциях конфигурации валентных электронов двух элементов меняются следующим образом:

а) $5d^96s^1 \rightarrow 5d^66s^0$ и $2s^02p^0 \rightarrow 2s^02p^3$;

б) $4s^03d^{10} \rightarrow 4s^03d^9$ и $4s^03d^0 \rightarrow 4s^03d^5$;

в) $4s^03d^2 \rightarrow 4s^03d^5$ и $2s^22p^6 \rightarrow 2s^22p^4$;

г) $6s^04f^7 \rightarrow 6s^04f^8$ и $5s^25p^5 \rightarrow 5s^05p^2$.

Определите элементы и напишите уравнения реакций.

67. Простое вещество **X** сгорает во фторе, кислороде и хлоре. Во всех случаях образуются летучие продукты, плотности которых относятся как 1,197 : 1 : 1,167. Все эти соединения после обработки водой были восстановлены раствором $FeCl_2$. Известно, что количества хлорида железа на восстановление хлорида и фторида относятся как 1 : 2, а на восстановление фторида и оксида как 3 : 4. Найдите вещества и напишите, как взаимодействуют растворы хлорида и оксида в воде между собой (хлорид взят в избытке).

68. 15,00 г брома осторожно внесли в избыток водного раствора вещества **X**. Полученный по окончании реакции бесцветный раствор упарили под вакуумом, и осталось 21,19 г бесцветного вещества. 1,00 г этого вещества растворили в 100 мл воды. 5,00 мл этого раствора оттитровали 8,85 мл кислого раствора перманганата калия с концентрацией 0,0500 моль/л. Найдите **X** и напишите уравнения реакций.

69. Недавно был предложен новый способ синтеза неорганической соли **X**, вырабатываемой в промышленных масштабах. От используемого в настоящее время в промышленности способа синтеза соли **X** он отличается простым аппаратурным оформлением, меньшей пожаро- и взрывоопасностью, хотя несколько проигрывает в расходе сырья. Способ заключается во взаимодействии твёрдых соединений **А** и **Б**, причём оба содержат элементы **Э1** и **Э2**, массовые доли которых

в этих соединениях:

$$\omega_А(\textbf{Э1}) = 27{,}06\%, \quad \omega_А(\textbf{Э2}) = 16{,}47\%,$$
$$\omega_Б(\textbf{Э1}) = 58{,}97\%, \quad \omega_Б(\textbf{Э2}) = 35{,}9\%.$$

При реакции избытка соли **X** с нитратом кадмия образуется соединение **Y**, в котором также присутствуют элементы **Э1** и **Э2** с массовыми долями 14,11 % и 51,53 % соответственно. Найдите все соединения и напишите уравнения всех реакций.

70. При разложении некоторого газа при нагревании объём продуктов в 1,5 раза больше объёма исходного газа, а плотность по водороду продуктов разложения на 11,67 меньше плотности по водороду исходного газа. Найдите газ и продукты его разложения.

Ответы и указания

1. $H_2N_2O_2$ и $H_2S_2O_7$.
2. Сульфат аммония и сульфат никеля.
3. Tl_3N.
4. ClO_2 и $ClOClO_3$.
5. Термит $Fe_3O_4 + Al$.
6. CoF_3.
7. Металл — Li, **X** — $LiAlO_2$.
8. Ацетат марганца(III).
9. $(NH_4)_2PtCl_6$.
10. **X** — Be.
11. Be.
12. $[SbF_4]^+[SbF_6]^-$.
13. **X** — Ga.
14. **X** — $Ba(IO_4)_2$, **Y** — BaI_2.
15. Образуются комплексные соли состава $H[M(ClO_4)_2]$. Прочность комплексов растёт с ростом размера катиона металла.
16. $CuBr_2$.
17. ClO_2 и Cl_2O_6.
18. Осадок — AlO(OH).
19. Hg.
20. Cr.
21. **A** — $MnCl_2$, **B** — MnO_2, **C** — Cl_2.
22. **А** — медь, **Б** — железо.
23. Висмут.
24. Оксиды — ReO_2 и Re_2O_7.

25. Избыток раствора гидразина.
26. **А** — V_2O_5, **Б** — V_2O_3, **В** — $VOCl_3$.
27. XeO_3.
28. 30,19 %; **A** — K, **B** — P, **C** — O.
29. 20,22 %; **A** — Al, **B** — C, **C** — Cl.
30. Cr_2O_3 и CrO_3.
31. Cu_2S.
32. Cu_2O.
33.
1. Полученный раствор содержит небольшие количества NO.
2. Образуется K_2MnO_4, который при подкислении диспропорционирует.
3. pH раствора сульфата кобальта меньше 7, цинк восстанавливает H^+ с образованием H_2.
4. Насыщенный раствор Na_2CO_3 имеет pH около 12, и Al реагирует с OH^- с образованием $[Al(OH)_6]^{3-}$ и H_2.
5. Чугун содержит кремний в виде силицидов, которые с HCl образуют силан.

34. а) $FeSO_4$; б) $MnSO_4$.
35. $K_2Hg[I_4]$, осадок — HgI_2.
36. **X** — HNO_3, **A** — $Mg(NO_3)_2$, **B** — NH_4NO_3, **D** — NH_3.
37. **X** — H_2SO_4, **A** — SO_2, **B** — H_2O, **D** — H_2S, **E** — $BaSO_4$.
38. **А** — Fe_2O_3, **Б** — Fe_3O_4.
39. BN.
40. **X** — NO_2, **Y** — SO_2, остаток — $(NO)_2S_2O_7$.
41. $FeCl_3$.
42. **X** — BaS_2O_3, **Y** — $BaSO_4$.
43. Газ — NH_3, индивидуальные вещества — в опытах 1–4.
44. 1) Na_2SO_3 и $Al_2(SO_4)_3$; 2) $Al_2(SO_4)_3$ и Na_2Se; 3) $Na_2S_2O_3$ и HCl; 4) $AgClO_3$ и HCl при нагревании; 5) $Al_2(SO_4)_3$ и $NaHCO_3$.
45. 1) Ba и SO_3; 2) $Al_2(SO_4)_3$ и BaO или Ba; 3) Ba и SO_2F_2; 4) Ba и PF_5.
46. Соляная кислота + гидразин.
47. $BeCl_2$.
48. $Na_2S/NaHS$.
49. **А** — CuCl, **Б** — Cl_2, **В** — $CuCl_2$, **Г** — CuO, **Д** — HCl, **Е** — Cu.
50. **А** — H_2SO_4, **Б** — $CaCO_3$.
51. **X** — медь.
52. PbO_2. В три раза.
53. 1) $Mn(NO_3)_2$ или $Sn(NO_3)_2$; 2) $TlNO_3$.
54. $Pb(NO_3)_2$ и $Sn(NO_3)_2$.
55. 36,5 %.

56. 29,3 % K(Al), 70,7 % Ca(Ba) или 84,7 % K(Ba) и 15,3 % Ca(Al).
57. 0,385 моль HCl, **X** — калий. *Указание*: водорода больше, чем PbO.
58. Соль — K_2FeO_4, **X** — K_2CO_3, **Y** — Fe_3O_4.
59. Остаток — Fe_3C, смесь содержит H_2, CH_4 и C_2H_6.
60. Ag.
61. 10,22 % HCl, 9,60 % H_2SO_4. *Указание*: остаток — чистый $BaSO_4$, так как $BaCO_3$ реагирует с CO_2 с образованием кислой соли.
62. $(C_6H_6O)_n$, например фенол.
63. 27,86 г CuO.
64. Свинец.
65. 43,95 г смеси KCl и KH. *Указание*: непрореагировавший газ — H_2.
66. а) $Pt + HNO_3 + HCl \rightarrow \ldots$;
б) $CuCl + KMnO_4 + HCl \rightarrow \ldots$;
в) $K_2FeO_4 + H_2O \rightarrow O_2 + \ldots$;
г) $TbO_2 + I_2 + H_2SO_4 \rightarrow HIO_3 + \ldots$
67. **X** — Os, продукты сгорания — OsF_6, OsO_4, $OsCl_3$.
68. **X** — NH_3.
69. **X** — NaN_3, **Y** — $Na_2[Cd(N_3)_4]$; **Э1** — Na, **Э2** — N; **А** — $NaNO_3$, **Б** — $NaNH_2$.
70. O_2F_2.

Неорганическая химия, уровень 2

Задачи

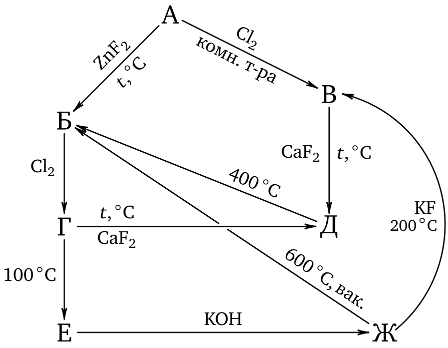
1. Навеску галогенида металла прокаливали в токе разных газов **X** и взвешивали остаток. В таблице приведён процент оставшейся массы от массы исходного вещества.

Газ **X**	Cl_2	O_2	HF	Ar	H_2O	NH_3
Масса остатка, % от исходного	0	12,94	67,96	38,51	51,78	40,13

Найдите исходный галогенид и напишите уравнения реакций.

2. Нерастворимое в воде вещество **X** реагирует с горячей концентрированной соляной кислотой, при этом образуются три продукта. Из 6,06 г вещества **X** образуется 0,96 г нерастворимого остатка **А**, 1,01 л (н. у.) газа **Б** и растворимое вещество **В**. Вещество **X** реагирует и с концентрированным NaOH при нагревании. При этом из 6,06 г вещества **X** образуется 2,78 г нерастворимого вещества **Г** и раствор **Д**. Газ **Б** растворяется в NaOH, а полученный раствор полностью растворяет **X** с образованием **Д**. Определите вещества и напишите уравнения реакций.

3. Расшифруйте схему превращений. Все вещества, обозначенные русскими буквами, содержат элемент **X**. Известно, что вещество **Б** с хлором реагирует в мольном соотношении 1 : 1, а прямая обработка вещества **Г** концентрированным KOH не приводит к **Ж**.



4. Сульфат металла **M** в водном растворе при низких температурах (не выше комнатной) при электролизе выделяет металл **M** на катоде. Однако если электролиз проводить в 40%-ной серной кислоте на холоде, то на катоде выделяется водород, а у анода выпадает осадок **X** с массовой долей металла 18,2%. Если 10 г вещества **X** растворить в воде, то при стоянии при комнатной температуре медленно выпадает тёмный осадок без выделения газа, а в растворе обнаруживается исходный сульфат металла **M**. Известно, что по этой реакции можно получить 1,44 г тёмного осадка (после прокаливания при 200 °C), а в растворе остаётся 2,50 г исходного сульфата. Найдите вещества и напишите уравнения реакций.

5. При восстановлении 100 г оксида металла алюминием при 1200 °C образуется 53,57 г металла. Выход количественный. Определите металл.

6. Твёрдое простое вещество **А**, взятое в избытке, реагирует при 100 °C с газообразным при этой температуре водородным соединением **Б**, причём объём полученной газовой смеси составляет 75 % от объёма прореагировавшего водородного соединения, а её плотность по водороду равна 18. При дальнейшем нагревании с избытком вещества **А** газовая смесь начинает реагировать с 1100 °C, и к 1400 °C реакция заканчивается, причём плотность по водороду образовавшейся газовой смеси становится равной 17, а объём становится равным объёму исходного водородного соединения. Найдите вещества и напишите уравнения реакций.

7. Элемент **А** образует три хлорида **X1–X3** и четыре оксохлорида **OX1–OX4**. Их взаимопревращения описываются следующей схемой:

$\mathbf{X2} \rightarrow \mathbf{X1} + \mathbf{X3}$;

$\mathbf{X1} + HCl \rightarrow \mathbf{X2} + H_2$;

$\mathbf{X1} + AgCl + H_2O \rightarrow \mathbf{OX1} + Ag + HCl$;

$\mathbf{X1}$ (или $\mathbf{X2}, \mathbf{X3}$) $+ HNO_3$(конц., на холоде) $\rightarrow \mathbf{OX2} + NO_2 + H_2O + HCl$;

$\mathbf{X3} + H_2O \rightarrow \mathbf{OX1} + HCl$;

$\mathbf{OX2} \xrightarrow{150\,^\circ C} \mathbf{OX3}$ + оксид;

$\mathbf{OX3} + H_2O \rightarrow \mathbf{OX2} + HCl$;

$\mathbf{OX3} + H_2 \xrightarrow{400\,^\circ C} \mathbf{OX4} + HCl$;

$\mathbf{OX3} \xrightarrow{t} \mathbf{OX1} + Cl_2$;

$\mathbf{OX2} + HCl$(конц.) $\rightarrow \mathbf{X3} + Cl_2 + H_2O$;

$\mathbf{OX4} + HCl$(конц.) $\rightarrow \mathbf{X2} + H_2O$.

О каких превращениях идёт речь?

8. Чёрный оксид **А** реагирует со щелочным раствором вещества **Б** зелёного цвета с образованием жёлтого раствора. Подкисление полученного раствора избытком уксусной кислоты приводит к выпадению жёлтого осадка, масса которого составляет 90 % от массы прореагировавшего вещества **А**. Найдите вещества и напишите уравнения реакций.

9. Два бинарных водородных соединения имеют одинаковый качественный состав. При нагревании одно из этих соединений разлагается на три газа **А**, **Б** и **В** в объёмном соотношении 3 : 2 : 1, а другое — на газы **А** и **Б** в объёмном соотношении 1 : 1. Найдите эти соединения и объясните причину различного поведения при разложении.

10. 2,000 г солеобразного вещества **А** при обработке избытком воды образуют осадок и кислый раствор. Прокаливание осадка даёт 0,555 г белого нелетучего порошка **Б**. Полученный после фильтрования от осадка кислый раствор был нейтрализован карбонатом натрия, и к полученному раствору добавили нитрат серебра до прекращения выпадения осадка. При этом получили 7,74 г желтоватого осадка, а раствор над осадком содержал только нитрат натрия. Полученный желтоватый осадок обработали раствором хлорида натрия. При этом осадок обесцветился, а его масса изменилась очень незначительно — увеличилась на 0,62 %, причём осадок после этой обработки представлял собой чистый AgCl. Найдите вещества и напишите уравнения реакций.

11. Разложение нитрата металла (пятиводный кристаллогидрат) проходит в две стадии. Сначала при температуре 150–200 °C теряется 40,82 % от начальной массы, а при температуре 500–600 °C теряется ещё 11,13 % от начальной массы. Определите металл, напишите уравнения описанных реакций и реакции продукта, который получается при 200 °C, с избытком газообразного сероводорода.

12. 6,54 г цинкового порошка поместили в раствор, содержащий 15,207 г соединения **X**. Прореагировал весь цинк, газов не выделялось. Было получено 6,54 г тёмного порошка. Этот тёмный порошок промыли водой и поместили в раствор сульфата меди. Порошок покрылся красным налётом, и по окончании реакции он представлял собой смесь двух металлов массой 8,957 г с массовой долей меди 27,86 %. Найдите неизвестное вещество и объясните наблюдаемые явления.

13. Соединение **X** получают, сплавляя два простых вещества в тигле под слоем карбоната калия в отсутствие кислорода. Полученный сплав обрабатывают избытком воды, до тех пор пока в осадке не останутся только нерастворимые в воде фиолетовые с металлическим

блеском кристаллы соединения **X**. Массовые доли элементов, взятых на синтез в виде простых веществ, в **X** равны 35,22 % и 40,25 %, а в реакции, протекающей при сплавлении, эти простые вещества берутся в мольном отношении 48 : 13. Определите вещество и напишите уравнение реакции его получения.

14. Бинарное соединение с массовой долей металла 41,67 % при обработке избытком воды даёт сильно щелочной раствор и желтоватый осадок, состав которого после сушки в вакуум-эксикаторе следующий: H — 7,44 %, O — 46,28 %, остальное — неметалл. Определите соединение и опишите структуру осадка. Какие процессы происходят при реакции осадка: а) с соляной кислотой, б) с уксусной кислотой?

15. 5,00 г $Fe(OH)_3$ растворили в спиртовом растворе кислоты **X**, из полученного раствора продукт реакции высадили эфиром. При этом получили 10,05 г продукта в виде коричневых кристаллов. Эти кристаллы термически разлагаются на синее вещество и смесь двух газов с плотностью по водороду 14,64. При реакции газовой смеси с $Fe(OH)_2$ наблюдается посинение и полное поглощение, а при реакции с $Fe(OH)_3$ поглощается только один из газов и при этом объём газовой смеси уменьшается в 11 раз. О каких процессах идёт речь в задаче?

16. Два простых вещества растворяют в концентрированной азотной кислоте при нагревании, полученные растворы разбавляют водой, смешивают и при охлаждении добавляют хлорид гидразиния. При этом идёт реакция с выделением азота и одновременным выпадением чёрного осадка, масса которого равна сумме масс исходных простых веществ (выход количественный). О каких веществах и каких превращениях идёт речь, если на 6,00 г чёрного порошка выделяется 0,705 л (н. у.) азота?

17. Имеется раствор вещества **X**. На титрование 10 мл этого раствора требуется 50 мл 0,1 М раствора HCl (по метилоранжу). Если взять 30 мл исходного раствора и пропустить хлор до нейтральной реакции среды (по метилоранжу), то на это уйдёт 112 мл хлора (н. у.). Определите **X**.

18. Твёрдое соединение **X** можно получить из трёх газов, взятых в мольном соотношении 1 : 1 : 1. При действии воды на это соединение получаются смесь одного из этих газов с кислородом в соотношении 2 : 1 по объёму и кислый раствор. При реакции самого тяжёлого из этих трёх газов с водой получается кислый раствор того же качественного, что и при растворении твёрдого соединения, но иного количественного состава. Найдите вещества, если массовые доли элементов в твёрдом веществе составляют 5,0 %, 68,1 %, 26,9 %.

19. 5,00 г простого вещества **X** при температуре кипения реагирует с раствором $CuSO_4$, взятым в избытке, при этом образуется 25,80 г меди. Если ту же реакцию проводить при комнатной температуре, то из 5,00 г вещества **X** медленно образуется 16,35 г осадка **Y**, который при кипячении с раствором $CuSO_4$ даёт то же количество меди. Напишите уравнения реакций.

20. Навеску 2 г природного минерала кульсонита растворили в избытке разбавленной серной кислоты (газы не выделялись). Полученный раствор разделили на две равные части. Одну часть оттитровали раствором перманганата сразу, а другую — после месячного стояния в неплотно закрытом сосуде. На титрование первой части пошло 22,5 мл 0,2 М раствора перманганата, а на титрование второй части — 9 мл того же раствора. Известно, что исходный раствор грязно-фиолетового цвета, после хранения — сине-зелёного, а оттитрованный — светло-жёлтого. Найдите состав минерала.

21. Карбонат **X** (средняя безводная соль) может быть получен действием раствора карбоната аммония на раствор галогенида металла **Y** при температуре около 0 °C. Этот карбонат окрашен в тёмно-зелёный цвет и может подвергаться разложению при небольшом нагревании, причём масса полученного оксида составляет 53,91 % от массы взятого карбоната. Если из полученного оксида синтезировать **Y**, то его масса составит 144,4 % от массы взятого оксида. Найдите все вещества. Можно ли получить **X** не обменной, а окислительно-восстановительной реакцией и как?

22. Разбавленный водный раствор, содержащий две кислоты (суммарная концентрация обеих кислот составляет 20 % по массе), восстанавливали, пропуская водород в присутствии палладия на угле. Реакция сопровождалась выпадением в осадок труднорастворимого вещества **X**. Известно, что 10,00 г исходного раствора при обработке гидрокарбонатом натрия выделяют 780,5 мл (н. у.) CO_2. С другой стороны, на нейтрализацию 10,00 г этого раствора идёт 1,547 г $Ca(OH)_2$, и при этом выпадает 1,08 г нерастворимого в воде, но растворимого в исходной кислотной смеси осадка. Если взять на гидрирование 100 г исходной смеси кислот, то выход **X** (70 % от теории) составит 9,61 г. Найдите вещества.

23. Бромид металла **X** реагирует с оксидом **Y** в среде CCl_4 с образованием твёрдого вещества **Z** с массовой долей металла 8,41 %. Растворение этого вещества в воде ведёт к образованию кислого раствора, из которого при упаривании кристаллизуется соль (кристаллогидрат), содержащая 7,2 % металла. Безводную соль, содержащую 12,68 % ме-

талла, получают реакцией **Z** с хлоридом этого металла. Напишите уравнения реакций и особенно аккуратно — с хлоридом.

24. Определите состав редкого минерала петцита по следующим данным: петцит — чёрное, устойчивое к действию разбавленных кислот и щелочей вещество. Действие царской водки приводит к образованию 0,555 г белого осадка из 1,000 г минерала. Если оставшийся раствор нейтрализовать и подействовать раствором хлорида гидразина, то выпадет 0,583 г чёрного осадка. Действие концентрированной азотной кислоты на 1,000 г исходного минерала приводит к частичному его растворению, причём остаётся 0,254 г жёлтого остатка. Плавление 1,000 г этого минерала с содой на воздухе приводит к получению 0,671 г «металла Дорэ» в виде компактного слитка. Если оставшиеся натриевые соли растворить в воде и на этот раствор подействовать при кипячении избытком сернистого газа, то выпадет серый осадок. Найдите состав минерала и напишите уравнения реакций.

25. Все вещества, указанные в приведённых ниже уравнениях, содержат азот. Исходные вещества являются многотоннажными промышленными продуктами:

А + **Б** → **В** + **Г** + **Д**;

В + **Б** → **Е**.

Массовые доли азота в веществах **А**, **Б** — 35 %, **В** — 66,67 %, **Г** — 17,07 %, **Д** — 82,35 %, **Е** — 45,9 %.

Найдите вещества и напишите уравнение реакции целевого продукта синтеза **Е** с нитритом натрия.

26. Восстановление соли **X** водородом при нагревании проводят по следующей методике. Соль помещают в кварцевую лодочку и медленно в течение двух часов пропускают водород, поднимая температуру от 100 до 1000 °C. В лодочке остаётся чистый продукт **П** с выходом 80–90 %. Если температуру сразу, а не постепенно, поднять до 1000 °C, то выход значительно падает. Отходящие газы конденсируют и получают щелочной раствор. На один из опытов было взято 10,00 г соли **X** и получено 5,554 г продукта **П** (выход 80 %). Параллельно получено 4,654 г щелочного раствора, на нейтрализацию которого необходимо 29,83 мл 1 М соляной кислоты. Определите соль и объясните результаты опыта.

27. Природный минерал — практически нерастворимый сульфид, который реагирует при нагревании с концентрированной H_2SO_4 (происходит растворение) либо при кипячении с раствором карбоната аммония. Известно, что из 1,000 г исходного сульфида по первой реакции выделяется 523 мл (н. у.) сернистого газа. По второй реак-

ции из 1,000 г сульфида получается 1,062 г белого осадка, который, растворяясь в соляной кислоте, выделяет 43,6 мл (н. у.) газа. Найдите сульфид и напишите уравнения реакций.

28. В зависимости от условий проведения реакции один и тот же металл **M** по-разному реагирует с газом **X**. При нагревании выше 300 °C 10,00 г металла **M** с избытком газа **X** образуется 10,68 г чёрного продукта, а объём газа при этом уменьшается на 1,27 л (н. у.). Если реакцию проводить при температуре 50–100 °C под давлением, то из 10,00 г металла **M** образуется 29,1 г бесцветного продукта, а объём газа **X** уменьшается на 15,27 л (н. у.). Найдите металл, газ и напишите уравнения реакций.

29. Соединение **X**, используемое в электронной технике, — бесцветные кристаллы, нерастворимые в холодной воде. При реакции с горячей водой из **X** образуется другое нерастворимое соединение **Y**, масса которого составляет 72 % от массы вещества **X**. Реакция при температуре кипения с углекислым газом и водой приводит к образованию осадка, масса которого на 22 % больше массы исходного вещества **X**. Найдите **X** и предложите способ его получения.

30. Тёмно-красное вещество содержит 36,08 % иода и получается реакцией нитрата металла с иодидом калия и ацетатом натрия в уксусной кислоте. Вещество реагирует с иодидом калия в водном растворе. Найдите вещество.

31. Используемый в технике и промышленности сплав имеет стоимость, лишь немного превышающую стоимость стали, и обычно выплавляется таким образом, чтобы содержание основного компонента составляло 60 % по массе. Этот сплав достаточно реакционноспособен, однако трудно подобрать растворитель, который может растворить его целиком. При реакции сплава с соляной кислотой выделяется неприятно пахнущий газ и остаётся серый остаток, масса которого составляет от 50 до 60 % от массы сплава. Разбавленная азотная кислота не действует на сплав, а концентрированная окисляет, оставляя белый порошок, масса которого после прокаливания составляет примерно 125–130 % от массы сплава. Сплав устойчив к NaOH, HF, его можно перевести в растворимые продукты, сплавляя с твёрдой щёлочью в присутствии воздуха. О каком сплаве идёт речь? Как его выплавляют?

32. Калиевая соль **X** растворима в воде и с избытком хлорида бария даёт белый осадок массой 4,000 г. Этот осадок окисляется концентрированной HNO_3 с образованием белого осадка массой 3,174 г. Если оставшийся раствор нейтрализовать раствором аммиака и затем подействовать избытком раствора хлорида бария, то выпадает ещё

3,55 г осадка. Действие на этот осадок избытка бромной воды приводит к увеличению массы осадка до 3,76 г. Раствор исходной соли при хранении мутнеет. Найдите соль и объясните результаты опытов.

33. Соль **X** при нагревании до 300 °C разлагается, образуя смесь пяти газов (при указанной температуре) с плотностью по водороду 10,64. Эта же соль при кипячении в водном растворе в присутствии палладиевого катализатора разлагается на смесь трёх газов с плотность по водороду 7,8. Найдите соль.

34. Бинарное соединение **X** чёрного цвета, содержащее октаэдрические анионы, гидролизуется при растворении в воде. Выпадающий при гидролизе осадок растворим в соляной кислоте с образованием в растворе смеси двух комплексных соединений. При кипячении этого раствора одно из комплексных соединений разлагается с образованием другого и выделением хлора. Действие на раствор, полученный при гидролизе вещества **X**, крепкого раствора хлорида калия приводит к выпадению осадка, содержащего 23,9 % калия по массе. Масса осадка при количественном выделении практически равна массе исходного бинарного соединения. Найдите вещества и напишите уравнения реакций.

35. Этот синтез проводят обычно в микроколичествах. В одном из опытов 450 мг безводного хлорида элемента **A** растворили в избытке бензола и добавили порошок алюминия (с небольшим избытком). Полученную реакционную массу нагревали под давлением в отсутствие воздуха при 140 °C. Через два дня раствор отфильтровали и упарили под вакуумом. Получили 792 мг продукта (выход количественный), содержащего 6,37 % алюминия по массе. Продукт гидролизуется водой. После фильтрования полученный раствор обработали KPF_6 и получили нерастворимый гексафторофосфат, содержащий 7,75 % фосфора. Найдите вещества.

36. Оранжевое кристаллическое вещество **X**, содержащее 16,94 % хрома и 36,48 % азота по массе, получают в виде осадка, действуя на оранжевое вещество **Y** (которое содержит 12,35 % хрома и 33,25 % азота) избытком концентрированного раствора нитрита натрия. Нагревание маточника приводит к выделению азота. В свою очередь, **Y** является продуктом осаждения хрома из аммиачных растворов нитратом аммония. Определите вещества и опишите их структуру, если известно, что **X** не содержит кристаллизационной воды, а **Y** является моногидратом.

37. Легкокипящая жидкость **X** (плотность паров по водороду — 56) в виде паров сгорает в кислороде, причём на сгорание требуется

объём кислорода в 1,5 раза больше объёма паров **X**, измеренных при тех же условиях. При растворении **X** в воде происходит медленный гидролиз, в результате которого выделяется CO_2 из расчёта 1 моль на моль жидкости **X**. Подкисление соляной кислотой оставшегося раствора приводит к выделению ещё 2 моль CO_2. Известно, что **X** при стоянии полимеризуется, а при нагревании в вакууме гладко деполимеризуется. Найдите **X** и предположите структуру полимера.

38. 4,00 г простого вещества растворяется в жидком аммиаке без выделения газа. Удаление аммиака под вакуумом приводит к образованию 6,98 г золотистого остатка, нагревание которого до комнатной температуры приводит к потере массы до 4,93 г, а прокаливание полученного остатка даёт 4,27 г твёрдого вещества. Напишите уравнения реакций.

39. Драгоценный камень содержит около 5 % по массе редкого металла. Остальное приходится на алюминий, кремний и кислород. Этот камень полностью растворим в крепкой плавиковой кислоте, а упаривание досуха полученного раствора даёт смесь двух нелетучих фторидов (SiF_4 испаряется в условиях выпаривания), причём массовая доля редкого металла в смеси этих двух фторидов — 8,74 %. Найдите состав минерала, образующего драгоценный камень, если масса смеси двух фторидов составляет 57,54 % от массы камня. Как и почему окрашен этот камень?

40. Металл **X** растворяется в расплаве своего хлорида с образованием тёмно-красного раствора. При охлаждении металл из раствора кристаллизуется обратно. Однако если в полученный красный раствор добавить расплав хлорида металла **Y**, то при охлаждении кристаллизуется жёлтая соль **C**. Соль **C** содержит 9,6 % металла **Y** и 40 % металла **X**. Найдите металл, состав соли и её строение, объясните изменение окраски.

41. Вещества **А** и **Б** — кальциевые соли разных неорганических кислот. Один моль соли **А** при нагревании до 500 °C или один моль соли **Б** при нагревании до 800 °C выделяют по 1 моль газов. Смесь, состоящая из 1 моль соли **А** и 1 моль соли **Б**, при нагревании до 500 °C выделяет 1,5 моль смеси газов. Найдите соли, напишите уравнения трёх реакций разложения.

42. Легколетучее вещество **X** массой 9,54 г может прореагировать с раствором NaOH, содержащим 0,18 моль щёлочи. Одна треть полученного раствора при реакции с холодным раствором нитрата бария даёт 1,97 г осадка, растворимого при нагревании раствора до кипения. Вторая треть исследовалась на реакцию с раствором

нитрата серебра. При добавлении 0,015 моль нитрата серебра осадок не выпал, но при действии избытка нитрата серебра выпало 10,14 г трёхкомпонентного осадка. Последняя треть была аккуратно упарена, и было получено 5,04 г осадка. Известно также, что 3,18 г исходного вещества **X** гидрируется на палладии при нагревании с образованием после охлаждения 3,36 г твёрдого, растворимого в воде без заметного гидролиза белого вещества, дающего при реакции с нитратом серебра 5,64 г осадка. Найдите вещество и напишите уравнения реакций.

43. Соль **X** (52,03 % металла по массе) может быть получена нагреванием в вакууме соли **Y** (35,16 % металла по массе). Внешние признаки протекания реакции следующие. Окрашенная соль **X** при нагревании в вакууме разлагается на бесцветную соль **Y**, которая при этом возгоняется, выделяются образующая соль **X** кислота, которая кристаллизуется в ловушке, охлаждаемой сухим льдом, и газ, который кристаллизуется в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Кроме того, остаётся чёрно-коричневый остаток, содержащий 88,89 % металла, который не изменяет свой состав при нагревании вплоть до 2500 °C. Также известно, что теоретический выход соли **X** из соли **Y** составляет 27,03 г на 100 г исходной соли. Найдите вещества.

44. Бариевая соль **X** содержит 28,74 % бария. Пропускание углекислого газа через раствор этой соли приводит к выпадению осадка, который после фильтрования и прокаливания в присутствии воздуха при 700 °C содержал 30,11 % бария и не содержал углерода. В фильтрате оставалась только чистая вода. Осадок нерастворим в воде, но растворим в концентрированной соляной кислоте. Найдите соль.

45. Элемент **X** образует три фторида, причём один из них неустойчив к диспропорционированию на два других. Все фториды летучи. Молекула одного из них линейна, другой в газообразном состоянии существует в виде смеси двух геометрических изомеров, а третий — в виде смеси трёх геометрических изомеров. Первый является основанием Льюиса, третий — амфотером Льюиса, второй в реакциях с сильными кислотами или основаниями Льюиса реагирует с изменением степени окисления. Найдите фториды, если известно, что третий реагирует с золотом как окислитель и основание Льюиса.

46. Металл **X** реагирует с красным фосфором при 400–450 °C, образуя фосфид с массовой долей металла 52,44 %. Аккуратная обработка водой этого фосфида (реакция экзотермична и требуется охлаждение) даёт бесцветный горючий газ и раствор, обладающий восстановительными и буферными свойствами. Известно, что количества соляной кислоты и NaOH на реакцию с этим раствором и выделивше-

гося газа относятся как 8 : 5 : 7. Найдите фосфид. Какова структура его аниона? Может ли этот металл образовать фосфиды другого состава? Если да, то как их получить?

47. Две кислоты, образованные элементами **А** и **Б** — соседями по периодической системе, в виде концентрированных растворов реагируют между собой с выделением осадка, и при этом реакционная масса приобретает яркую окраску. В реакции одна из кислот берётся с избытком. Осадок, окрашенный в почти чёрный цвет, является двухкомпонентной смесью переменного состава, содержащей обычно от 15 % до 20 % элемента **А** и остальное — **Б**. Из этой смеси четырёххлористым углеродом отмывают побочный продукт и получают целевой, в котором массовая доля элемента **А** составляет 20,13 %. Дополнительное количество целевого продукта можно получить упариванием маточника под вакуумом. Целевой продукт неустойчив к нагреванию и гидролизу, хотя нерастворим в воде, причём одним из продуктов гидролиза является одна из исходных кислот. Найдите вещества. За счёт чего целевой продукт растворяется в реакционной массе?

48. Медь растворяется в кислоте **X** и в кислоте **Y** с образованием соответственно солей **X1** и **Y1**. Обе соли при нагревании разлагаются с образованием CuO и газовых смесей **X2** и **Y2**. Если эти газы смешать и пропустить через воду, то в растворе образуется смесь кислот **X** и **Z**, причём **Z** не растворяет медь, но растворяет оксид меди. Получающаяся при этом соль разлагается при 400 °C с образованием нерастворимой в воде, но растворимой в кислотах **X** и **Y** соли. Найдите вещества.

49. Бесцветная калиевая соль **X**, содержащая 31,71 % калия, растворяется в воде, и этот раствор растворяет металл **M** (**M** не реагирует с водой). Упаривание полученного раствора приводит к кристаллизации бесцветной соли **Y**, содержащей 25,16 % калия. Термическое разложение **X** приводит к **Y**, калиевой соли **Z** и газу **A**. Дальнейшее нагревание **Y** приводит к **Z**, **A** и окрашенному в красноватый цвет остатку, не содержащему калий. Обменной реакцией между растворимыми солями **M** и **X** получают коричневую, труднорастворимую соль **Б**, которая разлагается уже при слабом нагревании на **A** и вещество полимерного строения. Этот полимер содержит 71 % металла **M**. Найдите вещества.

50. Соль экзотермически разлагается с образованием 2,24 л (н. у.) азота, 2,77 г твёрдого оксида и 2,7 г воды. Соль не является кристаллогидратом. Найдите соль.

51. Бинарное соединение, массовая доля одного из элементов в котором 35,6 %, получают следующим образом. Два простых веще-

ства (взятых в массовом соотношении 28 : 72) растворяют в инертном растворителе, добавляют каталитические количества иода и оставляют на некоторое время на солнечном свету. Окраска иода сначала исчезает, а к концу реакции вновь появляется. При этом в осадок выпадает бинарное соединение, которое растворимо хуже, чем любое из простых веществ. Выход — около 70 % от теории. О каких элементах и соединениях идёт речь? Каково каталитическое действие иода? Выделите световые и темновые стадии реакции. Известно, что термическое проведение реакции в высококипящем растворителе (обычно — в хлорнафталине) приводит к другому бинарному соединению (массовая доля одного из элементов — 43,64 %). Какими побочными процессами сопровождаются оба синтеза?

52. Раствор 50 г KOH в 100 г воды насыщают газом **X**, затем к этому раствору осторожно добавляют ещё 60 г KOH. Далее из реакционной колбы вытесняют воздух азотом и пропускают до насыщения газ **Y**, которого поглощается два объёма на один объём ранее поглощённого газа **X**. Вскоре начинает выпадать осадок, и выпадение заканчивается примерно через три дня. Получают 120 г (56 %) соли. Выход уменьшается из-за протекающей в растворе побочной реакции, приводящей к разложению образующейся соли с выделением газа **Z**. В разбавленном водном растворе это разложение происходит быстро, и из 120 г продукта образуются газ **Z** и 95,65 г другой соли, не представляющей практического интереса. Найдите вещества.

53. Действие сульфита натрия на раствор перманганата калия в 30 %-ном гидроксиде натрия приводит к образованию светло-голубой массы, фильтрованием которой получают кристаллы, содержащие 17,1 % натрия. То же вещество, только в виде безводной соли, образуется при сплавлении гидроксида натрия с диоксидом марганца (в мольном соотношении 3 : 1) в присутствии кислорода. При стоянии или разбавлении водой вещество зеленеет. Найдите вещество.

54. Аккуратное внесение хлорида натрия в жидкость **X** (требуется интенсивное перемешивание, теплоотвод) с последующей отгонкой образующегося продукта из полученной реакционной массы приводит к веществу **Y**, обладающему свойствами сильной кислоты. При реакции с хлоридом натрия **Y** образует натриевую соль и выделяется хлороводород. Однако натриевая соль не образуется при реакции с гидроксидом натрия или с карбонатом натрия. При термическом разложении натриевой соли образуется легколетучее вещество **Б**, которое при реакции с водой в определённых условиях даёт **X**. Найдите вещества.

55. На раствор нитрата металла **M** подействовали 13,6 г ртути. По окончании реакции в осадке осталось 8,88 г длинных блестящих кристаллов вещества **X**. Слитый с кристаллов раствор упарили, остаток нагрели до 300 °C. После медленного охлаждения оставшегося нелетучего вещества получили ещё 26,65 г вещества **X**. Найдите **M** и объясните наблюдения.

56. При пропускании фосфина в раствор соли **X** (слабокислая среда) выпадает в осадок соединение **Y**, содержащее 4,19 % фосфора по массе. Фильтрат представляет собой сильнокислый раствор, на титрование которого требуется щёлочи в три раза больше, чем количество поглощённого фосфина. Хлорная вода, окисляя **Y** до фосфорной кислоты, переводит его в раствор, причём этот раствор содержит **X**. Найдите **X**, **Y**.

57. Бинарное соединение **X** и простое вещество **П** (атомы **П** входят в состав **X**) реагирует с водородным соединением **Y**, при этом образуется соединение **Ф**, содержащее 0,418 % водорода. Реакция **Ф** с другим бинарным соединением, состоящим из тех же элементов, что и **X**, приводит к другому бинарному соединению **Ы**, содержащему 95,6 % элемента, из которого состоит **П**. Сгорание **Ы** в кислороде приводит к смеси двух газов с плотностью по водороду 31,1. Найдите вещества, напишите реакции.

58. Вещество **X**, газообразное при комнатной температуре, реагирует с избытком губчатого никеля при нагревании под давлением. При этом образуются два продукта — кристаллическое вещество **A** и легкокипящая жидкость **Б**. Плотность паров вещества **Б** выше плотности паров вещества **X** в 2,585 раза, а его объём в четыре раза меньше. Масса вещества **A** в 1,76 раза больше массы вступившего в реакцию никеля. Найдите вещества и напишите уравнение реакции.

59. Комплексное соединение **X** весьма устойчиво на сухом воздухе, устойчиво к нагреванию до 600 °C и проявляет свойства сильного окислителя. Навеска 3,00 г вещества **X** при реакции с водой выделяет 39,2 мл (н. у.) кислорода и образует 1,67 г чёрного нерастворимого остатка. Такая же навеска при реакции с подкисленным соляной кислотой раствором иодида калия выделяет иод, на титрование которого необходимо 21 мл 1,00 M раствора тиосульфата натрия. Одновременно с выделением иода в реакции выпадает 4,87 г жёлтого осадка. Такая же навеска при восстановлении водородом сначала при комнатной температуре, а затем при прокаливании даёт 2,20 г двухкомпонентного металлического сплава. Найдите брутто-формулу комплекса. Укажите степени окисления элементов в нём. Напишите уравнения реакций.

60. Соль **X** необратимо гидролизуется водой, при этом образуется сильнокислый раствор. Для нейтрализации раствора, полученного из 1,000 г соли **X**, необходимо 0,625 г гидрокарбоната натрия. Соль **X** термически разлагается в закрытом сосуде с образованием водорастворимых кислых веществ. На реакцию с продуктами разложения требуется в три раза больше гидрокарбоната. Найдите **X**.

61. Соль **X** имеет кристаллическую решётку, подобную апатиту, и образуется при обработке разбавленным раствором гидроксида бария твёрдой соли **Y**, которая в свою очередь получается при нагревании смеси двух бариевых солей, взятых в мольном соотношении 2 : 1. Известны массовые доли бария: в **X** — 65,24 %, в **Y** — 63,92 %, в исходной смеси двух солей — 58,46 %. Обработка соли **X** разбавленной азотной кислотой приводит к осадку, который есть одна из двух исходных солей. Кроме того, образуется окрашенный раствор, который содержит два нитрата. Найдите соли.

62. Нерастворимая в воде соль **X** реагирует с хлоридом железа(III) и с хлоридом меди(II), но не реагирует с хлоридом железа(II). Известно, что одним из продуктов реакции 2,00 г соли **X** с раствором хлорида железа(III) является осадок вещества **Y** массой 0,40 г, а продуктом реакции того же количества соли **X** с раствором хлорида меди(II) является двухкомпонентная нерастворимая в воде смесь массой 3,69 г. Найдите соль и напишите уравнения реакций.

63. Газ **X** является постоянной составной частью воздуха, его содержание составляет около 0,00005 % по объёму. Этот газ в чистом виде не реагирует с кислородом, но его смеси с водородом или аммиаком взрывчаты. В чистом виде **X** получают взаимодействием двух кислот при небольшом нагревании. Эти же кислоты, но в растворе серной кислоты и при охлаждении дают другой продукт, являющийся неустойчивой кислотой, дающей, однако, устойчивые соли. Термическое разложение щелочных солей этой кислоты протекает достаточно сложно, однако основным газообразным продуктом разложения калиевой соли является газ **X**, а твёрдый остаток содержит около 40 % калия. Найдите газ, опишите строение аниона рассматриваемой калиевой соли и опишите механизм разложения — основной и побочный процесс.

64. Элемент **X** образует две аллотропные модификации, которые имеют одинаковую молекулярную массу и практически одинаковые химические свойства, но отличающиеся физические свойства. При обычных условиях эти аллотропные модификации практически не превращаются друг в друга, но легко устанавливается равновесие

в присутствии катализаторов. Менее стабильную модификацию удаётся выделить только низкотемпературной хроматографией. О каких модификациях идёт речь?

65. Одинаковые навески одной и той же неорганической соли **X** могут по-разному реагировать с хлором в зависимости от условий. В присутствии воды реагирует 10 мл хлора. При реакции сухой соли с избытком хлора реагирует 40 мл хлора. При реакции с хлором в насыщенном растворе хлорида калия на холоде реагирует 50 мл хлора. При реакции с хлором в присутствии карбоната калия реагирует 70 мл хлора. При реакции с хлором в присутствии крепкого раствора KOH реагирует 90 мл хлора. Найдите соль и напишите уравнения реакций. Взаимодействие хлора непосредственно с карбонатом или гидроксидом калия не учитывайте.

66. Легколетучее, быстро полимеризующееся в жидком состоянии вещество **А** при гидролизе образует соль **Б**, масса которой превышает массу вещества **А** в 2,32 раза. Вещество **А** может быть получено из серебряной соли **В** (массовая доля серебра — 72 %) и газа **Г**, причём вторым продуктом реакции является хлорид серебра. Найдите вещества и определите структуру **А** с учётом быстроты и однозначности его гидролиза.

67. Аммониевая соль **X** является важным промежуточным продуктом в промышленном получении кислоты **Y**, которая является продуктом термического разложения соли **X**. При термическом разложении **X** теряет 35 % веса. Если нагреть **X** с кислотой **Z**, то продуктами этой реакции будут аммиак, вода и соль **C**, возгоняющаяся при нагревании до 350 °C, растворимая в воде и дающая осадок с раствором сульфата калия. Полученный осадок калиевой соли разлагается при 500 °C, теряя 54 % массы и образуя твёрдый остаток — калиевую соль кислоты **Y**, устойчивую к нагреванию. Найдите вещества.

68. Разбавленный раствор кислоты **X** обработали избытком металла **M**. Образовавшийся раствор обработали раствором Na_3PO_4 при pH = 11. Выпал осадок с массовой долей металла 17,52 %, прокаливание 1,00 г которого при 300 °C даёт 0,81 г белого, твёрдого, нерастворимого в воде остатка. Найдите металл и осадок.

69. Действие на раствор неорганической соли **X** раствора гидроксида натрия приводит к разным результатам. Если взять исходные реагенты в мольном соотношении 1 : 1, то выпадает белый осадок массой 83,36 % от взятого на реакцию вещества **X**, если взять избыток щёлочи, то выпадает жёлтый осадок массой 66,72 % от взятого вещества **X**. Определите **X** и напишите уравнения реакций.

70. При растворении 5,40 г металла **M** в избытке раствора вещества **X** выделяется 0,56 л (н. у.) водорода. Осторожное упаривание под вакуумом водоструйного насоса полученного раствора приводит к получению соли **C** массой 7,55 г. Напишите уравнение реакции.

71. 15,2 г зелёного порошка при прокаливании даёт 10,4 г чёрного порошка, 2,16 г раствора кислоты и газ. При растворении в HNO_3 этот зелёный порошок даёт только нитрат меди. Определите состав порошка и концентрацию полученной кислоты.

72. 123,5 г неизвестного металла растворили в 1200 г раствора неизвестной кислоты. При этом выделилось 20,16 л (н. у.) бесцветного газа и осталось 1294,5 г раствора. После пропускания полученного газа над избытком раскалённой меди его объём уменьшился до 12,32 л, а привес меди составил 13,6 г. Определите металл, кислоту, состав газа, а также оцените концентрацию кислоты и объясните результат опыта.

73. При растворении некоторого медицинского препарата в воде в растворе появляются два катиона и один анион. Сильное прокаливание 3,000 г препарата даёт 2,318 г тёмного остатка. При обработке водой этого остатка образуется раствор, содержащий один из двух катионов и новый анион и 0,635 г чёрного нерастворимого порошка. Этот раствор при сливании с исходным раствором даёт 0,906 г жёлтого осадка и раствор, содержащий два аниона и один катион. Определите состав препарата. Как он называется и для чего используется?

74. Растворение 6,00 г соли в 50 мл воды привело к образованию 9,93 %-ного раствора, имеющего яркую окраску. Добавление серной кислоты к раствору приводит к ослаблению (но не исчезновению) окраски. Пропускание через подкисленный раствор сероводорода приводит к выпадению 2,34 г осадка, содержащего 33,33 % серы. Определите исходные вещества. Как и почему изменяется окраска? Выпадет ли тот же осадок, если пропускать сероводород через исходный ярко окрашенный раствор? Дайте пояснения.

75. Лучшим препаративным методом синтеза жёлтого газа **Г** является взаимодействие хлорида калия с жидким веществом **Ж**. Вторым продуктом этой реакции является твёрдое вещество **Т**, масса которого в 1,356 раз больше массы исходного хлорида калия. Напишите уравнение реакции. Считайте, что реакция идёт до конца и других продуктов не образуется.

76. Обработка 1,000 г соли **X** избытком хлора приводит к получению газа **Z** и твёрдого остатка **Y** массой 1,032 г. Твёрдый остаток **Y** полностью растворим в воде, и обработка этого раствора избытком

раствора $AgNO_3$ дала 0,844 г AgCl в осадке. Исходная соль **X** при обработке на холоде концентрированной HCl также даёт газ **Z**. Твёрдый остаток **Y** реагирует с концентрированной HCl на холоде без выделения газа, а полученный раствор способен растворять платину, и при растворении вновь выделяется газ **Z**. При охлаждении полученного раствора выпадает осадок, содержащий 40,12 % Pt и 43,83 % Cl по массе. Какие вещества обозначены буквами? Напишите уравнения реакций.

77. Бинарное соединение **X** при нормальных условиях — легкокипящая бледно-зелёная жидкость. Оно крайне реакционноспособно: одна его капля вызывает воспламенение дерева или бумаги. Если разбавленные аргоном пары вещества **X** пропустить при нагревании через раствор NaOH, то в растворе образуется смесь трёх солей в мольном соотношении 1 : 2 : 9. При реакции **X** с оксидом алюминия образуются соль и смесь двух газов в мольном соотношении 2 : 3. Предложите формулу вещества **X** и напишите уравнения реакций.

78. Бинарное соединение **X** получается при взаимодействии чёрного простого вещества **А** с парами простого вещества **Б** при 700 °C. Вещество **X** очень реакционноспособно: оно тлеет на воздухе и воспламеняется в кислороде. При сгорании 4,5 г вещества **X** в кислороде образуется 2,3 г твёрдого остатка и 11 г газа. Твёрдый остаток хорошо растворим в воде, причём раствор, содержащий 2,3 г твёрдого остатка, может поглотить 0,733 г газа, полученного при сгорании. При подкислении полученный газ выделяется обратно, причём образуется 1,467 г этого газа. Определите соединение. Какова его структура, как оно реагирует с водой?

79. Хлорид **А** неизвестного металла **M** на холоде плохо растворяется в концентрированной соляной кислоте, но растворяется в ней при нагревании. Пропускание избытка хлора во взвесь **А** в концентрированной соляной кислоте приводит к образованию раствора хлорида **Б**. Если слить насыщенные растворы **А** в концентрированной HCl и **Б** в воде при нагревании, то при охлаждении из раствора вырастают кристаллы хлорида **В**. Кристаллы хлорида **В** нельзя промывать водой, так как при промывке происходит разложение **В** на **Б** и хлорид **Г**, малорастворимый в воде. Рентгеноструктурный анализ веществ **В** и **Г** показывает, что в кристаллах **В** присутствуют частицы с тетраэдрической геометрией, а в кристаллах **Г** — с октаэдрической. Известно, что из 20,000 г вещества **В** при обработке водой можно получить 12,474 г вещества **Г** и 9,269 г вещества **Б** (причём **Б** представляет собой четырёхводный кристаллогидрат, а **В** и **Г** — безводные соли). Определите вещества, опишите их структуру, объясните наблюдаемую геометрию

частиц в кристаллах и напишите уравнения реакций. Предложите более простой способ синтеза хлорида **Г**.

80. 750 мл (н. у.) смеси двух газов пропустили над нагретым кальцием. При этом кальций и один из газов прореагировали полностью, а другой — частично. В качестве продуктов реакции было получено только 5,625 г твёрдых веществ. Эти твёрдые вещества полностью растворяются в избытке воды с образованием щелочного раствора. На полную нейтрализацию этого раствора необходимо 104,3 г 10 %-ной соляной кислоты. Определите состав исходной смеси газов. Каков объём непрореагировавшего газа?

81. 5,00 г простого вещества сожгли в воздухе. Полученный газ пропустили через избыток водного раствора гидроксида бария. При этом выпало 34,006 г осадка. В другом опыте продукты сгорания 5,00 г этого же простого вещества пропустили через избыток раствора хлорида бария и получили 1,456 г осадка. Определите это простое вещество и объясните результаты эксперимента. Как изменятся результаты опыта, если сгорание проводить в кислороде?

82. Растворение 27,146 г безводного сульфата в 100 мл воды даёт насыщенный раствор. Упаривание 27,146 г воды и последующее охлаждение приводит к выпадению 17,35 г кристаллогидрата этой соли, содержащей 14,525 % металла по массе. Определите формулу кристаллогидрата.

83. Смесь двух газов находится в термостате объёмом 14 л при 0 °C и 1 атм и имеет плотность 1,2165 г/л. В смесь постепенно вводят хлороводород, поддерживая температуру 0 °C. При этом образуется твёрдое вещество, а давление постепенно падает. В момент, когда давление было минимальным, плотность газа в термостате составила 0,1786 г/л. При дальнейшем введении хлороводорода образование твёрдого вещества прекратилось и давление стало расти. В момент, когда давление стало равно 1 атм, плотность газа составила 1,40 г/л. Какие газы и в каких количествах находились в термостате?

84. 1,000 г оксида металла растворяется в избытке бромоводородной кислоты, и при этом образуется 2,726 г бромида, 0,664 г брома и вода. Определите оксид.

85. Расшифруйте элементы **A**, **B**, **C**, **D** по схеме:

$\mathbf{AB_2C + D_2 \rightarrow ACD_3 + B_2}$;

$\mathbf{B_2 + C \rightarrow B_2C_2}$;

$\mathbf{A + C \rightarrow AC_2}$;

$\mathbf{B_2C_2 + D_2 \rightarrow B_2 + CD_2}$;

$\mathbf{AC_2 + B_2 \rightarrow AB_2C + C}$;

$\mathbf{A + CD_2 \rightarrow AD + CD}$;
$\mathbf{B_2C_2 + A \rightarrow AB_2C_2}$;
$\mathbf{A + B_2 \rightarrow A_3B_2}$.

86. Неизвестный раствор разделили на две части. Первая стояла на воздухе длительное время, а вторую хранили без доступа воздуха. При добавлении к первой части раствора KCNS появилось кроваво-красное окрашивание, после добавления к этому раствору второй части окрашивание исчезло. Предложите состав раствора.

87. Имеются две одинаковые навески смеси двух солей массой по 5,46 г. Над первой навеской при нагревании пропустили избыток водорода и при этом получили 4,98 г остатка и воду. Полученный остаток смешали со второй навеской, растворили полученную смесь в воде и подкислили серной кислотой. При этом получили 7,62 г тёмно-фиолетового осадка, а в растворе осталась только одна соль. Определите состав смеси и мольные доли солей.

88. 14 г простого вещества **А** сплавили с 14 г вещества **Б**. При обработке сплава водой получили 12,6 л газа (н. у.) и раствор. В другом опыте 14 г простого вещества **А** сплавили с 14 г простого вещества **В**. После обработки полученного сплава водой получили 8 г твёрдого остатка и 11,2 л газа (н. у.). В третьем опыте 14 г вещества **Б** и 14 г вещества **В** нагрели до 500°C в запаянной ампуле. После вскрытия ампулы получили 11,375 г того же твёрдого остатка и жидкость. Определите вещества и напишите уравнения реакций.

89. Какие вещества обозначены буквами:
$\mathbf{X} \rightarrow \mathbf{Y} + \mathbf{Z} + O_2$;
$\mathbf{Y} + HCl \rightarrow \mathbf{X} + NaCl + H_2O$;
$\mathbf{X} + NaOH \rightarrow \mathbf{Y} + H_2O$;
$\mathbf{Z} + O_2 + NaOH \rightarrow Y + H_2O$?

90. Сплав двух металлов растворили в азотной кислоте, полученный раствор упарили. Получили 20,1 г смеси двух нитратов. При нагревании эта смесь разложилась с образованием 9,6 г твёрдого остатка и газа, имеющего плотность по азоту 1,5306. Твёрдый остаток частично растворим в серной и соляной кислотах и полностью растворим в азотной кислоте, причём при растворении в азотной кислоте выделяется газ. Определите массу и состав сплава.

91. При растворении оксида неизвестного металла в уксусной кислоте получается ацетат этого металла, а при растворении в концентрированной азотной кислоте — нитрат металла. Напишите уравнения реакций, если известно, что содержание металла в полученном ацетате в 1,25 раза больше, чем в нитрате.

92. 6,387 г смеси хлорида калия с хлоридом неизвестного металла растворили в воде. Раствор разделили на две равные части, затем к одной прилили избыток раствора нитрата серебра, а к другой — избыток раствора фторида серебра. В первом случае выпало 8,1795 г осадка, а во втором — 8,9355 г осадка. Определите качественный и количественный состав исходной смеси.

93. Смесь двух неорганических газов объёмом 2,6 л (100 °С, нормальное давление) пропустили через разбавленный раствор NaOH на холоде. При этом осталось не поглощённым 336 мл газа (н. у.). На титрование полученного раствора ушло 56 мл 0,500 М раствора $KMnO_4$, подкисленного серной кислотой. В другом опыте такой же образец смеси газов пропустили через 100 мл 0,500 М раствора $KMnO_4$, подкисленного серной кислотой. При этом смесь полностью поглотилась, а на титрование полученного раствора ушло 65,0 мл 1,000 М раствора $FeSO_4$. В третьем опыте такой же образец смеси газов пропустили через 80 мл того же раствора $FeSO_4$, подкисленного серной кислотой. При этом был получен газ, представляющий собой индивидуальное вещество, объём которого равен объёму исходной смеси. На титрование полученного при этом раствора ушло 4,0 мл 0,500 М раствора $KMnO_4$. Определите качественный и количественный состав смеси.

94. Неорганическая соль, применяемая в текстильной промышленности как отбеливатель, содержит 156,8 % активного хлора (т. е. масса хлора, выделяющегося при реакции с соляной кислотой, составляет 156,8 % от массы исходного вещества). Какое это вещество? Почему применяется именно это вещество, а не другие, более доступные вещества, состоящие из тех же элементов?

95. Смесь двух газов объёмом 4,00 л (н. у.) пропустили через трубку с избытком нагретого CuO. При этом привес трубки составил 5,00 г. Выходящий из трубки газ пропустили через трубку с P_2O_5. Привес составил 2,411 г. Определите состав смеси газов и напишите уравнения реакций. Все наблюдения проводились при 200 °С.

96. 3,1 г соединения **А** испарили, пары пропустили последовательно через трубки, содержащие избыток нагретого до 400 °С CuO, P_2O_5 и склянку с раствором NaOH, причём в последнем случае непоглощённого газа не осталось. Убыль массы первой трубки составила 0,5 г, а привес второй — 0,72 г. Раствор, полученный при пропускании газов через раствор NaOH, может обесцветить 80 мл 0,1 М раствора $KMnO_4$, подкисленного избытком H_2SO_4. Определите формулу исходного вещества.

97. 0,81 г паров жидкого (при н. у.) неорганического соединения **X** пропустили через трубку с CuO при 350 °C. При этом увеличение массы трубки составило 0,042 г. Если порошок, образовавшийся в трубке, обработать избытком раствора NH_3, то растворится 1,194 г с образованием почти бесцветного раствора. Если на оставшийся после этого порошок подействовать избытком разбавленной HNO_3, то выделится 179,2 мл NO (н. у.). Определите **X** и напишите уравнения реакций.

98. Разложение 1,000 г вещества **X** в закрытом сосуде при температуре 700 °C с последующим приведением к нормальным условиям даёт три вещества: 0,402 г воды и два простых вещества — 125 мл (н. у.) газа без цвета и запаха и 0,441 г серого порошка. Аналогичный опыт, проведённый при 160 °C, дал следующие результаты: из 10,74 г вещества **X** образовалось 448 мл (н. у.) того же газа, 1,08 г воды и 9,1 г бесцветного остатка. Определите **X**, напишите уравнения его термического разложения. Возможно ли получение других продуктов разложения, отличных от тех, которые были получены в двух описанных экспериментах?

99. Лучшая методика синтеза вещества **X** из имеющихся в продаже реактивов заключается в следующем: раствор перманганата калия в избытке раствора KOH кипятят до получения раствора, имеющего ярко-зелёную окраску. К полученному раствору приливают избыток раствора нитрата бария, и если раствор при этом не обесцвечивается, то кипячение продолжают до обесцвечивания. Полученный осадок промывают, взбалтывают с водой, и через полученную взвесь пропускают избыток углекислого газа. Образовавшийся яркоокрашенный раствор фильтруют, а отфильтрованный раствор упаривают до начала кристаллизации вещества **X**. Напишите уравнения проведённых реакций. Сколько граммов вещества **X** можно получить из 100 г перманганата калия по этой методике, если выход составляет 85 % от теоретического?

100. 14,636 г смеси оксида и карбоната двухвалентного металла растворили в минимально необходимом количестве соляной кислоты. При этом выделилось 1,568 л (н. у.) углекислого газа. Затем в полученный при этом раствор внесли цинковую пластинку. По окончании реакции (цинк взят в избытке) пластинку извлекли из раствора, промыли водой, высушили и взвесили. Оказалось, что масса пластинки увеличилась на 4,23 г. Определите металл и состав исходной смеси.

101. 5,00 г простого вещества **X** при реакции с избытком неметалла **Y** образует 33,63 г бинарного соединения **A1**. 5,00 г вещества **X**

при реакции с недостатком **Y** даёт 22,18 г бинарного соединения **А2**, которое реагирует с избытком серы с образованием в качестве единственного продукта 27,34 г соединения **Б1**. Вещество **А1** при реакции с избытком серы образует 27,34 г вещества **Б1** и 21,77 г вещества **Б2**. Определите вещества и напишите уравнения гидролиза всех обозначенных буквами соединений.

102. 11,00 г жидкого бинарного неорганического соединения **А** испарили и пары пропустили над раскалённым углём. Полученные после реакции продукты охладили. При этом получили 11,72 г раствора с массовой долей растворённого вещества **Б** 21,16 %. Напишите уравнение реакции и приведите уравнения реакций взаимодействия веществ **А** и **Б** со щёлочью на холоде и при кипячении и с реактивами Гриньяра.

103. Имеется раствор, содержащий две кислоты. На титрование 10,00 мл этого раствора необходимо 5,00 мл 1,000 М раствора NaOH. Известно, что 100 мл этого раствора могут прореагировать с 0,594 г алюминия (алюминий взят в избытке) и при этом выделится 470,4 мл (н. у.) водорода, а в растворе останутся только две соли. 10 мл исходного раствора при обработке избытком водного раствора нитрата серебра дают 0,6745 г белого осадка. Определите кислоты и напишите уравнения проведённых реакций.

104. Твёрдое, нерастворимое в воде вещество **А** и разбавленные водные растворы веществ **Б** и **В** попарно не взаимодействуют друг с другом. Однако если слить вместе растворы веществ **Б** и **В** и добавить к полученному раствору **А**, то начнётся реакция, в которой выделится газ, а в растворе останется только вещество **Г**. Известно, что обработка 0,8 г вещества **А** избытком раствора $AgNO_3$ приводит к образованию раствора вещества **Б** и 2,7 г осадка. Из 1,2 г вещества **А** по реакции с растворами веществ **Б** и **В** можно получить раствор, содержащий 4 г вещества **Г**. Найдите вещества и напишите уравнения реакций.

105. Соль **X** зеленоватого цвета вступает в следующие химические превращения.

1. При нагревании до 100 °C она теряет 11 % массы за счёт полной потери кристаллизационной воды.

2. Если на раствор 1,000 г соли **X** в воде подействовать избытком раствора хлорида бария, то выпадет 1,375 г осадка. Обработка этого осадка раствором серной кислоты даст 1,424 г осадка и раствор кислоты **Y**.

3. Обработка раствора, полученного после действия хлорида бария на исходную соль, избытком раствора KOH даёт студенистый

осадок, прокаливание которого на воздухе приводит к образованию 0,163 г твёрдого остатка коричневого цвета.

Исходную соль можно получить действием кислоты **Y** на студенистый осадок в присутствии KOH. Найдите соль и напишите уравнения реакций.

106. В приведённых ниже уравнениях знаками **Г1**, **Г2**, **Г3**, **Г4** обозначены разные газы, а знаками **С1**, **С2**, **С3** — разные соли. Знак «?» у стрелки означает, что реакция идёт лишь при определённых условиях. Восстановите уравнения реакций:

$$\textbf{Г1} + \textbf{Г2} \rightarrow \textbf{С1} + H_2O;$$

$$\textbf{Г3} \xrightarrow{(?)} \textbf{Г2};$$

$$\textbf{С1} + NaOH \rightarrow \textbf{Г1} + \textbf{С2} + H_2O;$$

$$\textbf{С1} + \textbf{С3} \xrightarrow{(H_2O,\ нагр.)} \textbf{С2} + \textbf{Г4} + H_2O;$$

$$\textbf{С2} \xrightarrow{(?)} \textbf{С3} + \textbf{Г3};$$

$$\textbf{Г4} + H_2 \xrightarrow{(?)} \textbf{Г1}.$$

107. Смесь двух газов не растворяется в воде и не реагирует ни с растворами кислот, ни с растворами щелочей. Если эту смесь сжечь на воздухе, а продукты сгорания сконденсировать, то получается только 5 %-ный раствор кислоты в воде. Если к этому раствору добавить твёрдый $NaHCO_3$ до прекращения выделения углекислого газа, то образуется 6,96 %-ный раствор соли. Найдите кислоту, определите состав исходной смеси газов (в % по объёму) и напишите уравнения проведённых реакций.

108. В руководстве по неорганическому синтезу описана такая методика получения вещества **X**. К раствору 34,2 г $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ или эквивалентного количества ацетата или нитрата марганца добавляют 30 г сиропообразной фосфорной кислоты и 8 г концентрированной азотной кислоты. Смесь упаривают досуха, причём постепенно образуется зеленовато-серый осадок. После охлаждения добавляют 50 мл воды, осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход — 15–23 г (52–79 % в расчёте на взятую соль марганца). Определите вещество **X**, если известно, что это моногидрат. Напишите уравнение реакции и ответьте на вопрос: почему нельзя для этой реакции использовать сульфат марганца вместо хлорида или нитрата?

109. Хлорид натрия смешали с кислотой **X** в мольном соотношении 1 : 1. Полученную смесь упарили, а остаток прокалили до 250 °С. Если этот остаток растворить в воде, то полученный раствор растворяет нерастворимую в воде бариевую соль кислоты **X**. Длительное

стояние полученного раствора приводит к выпадению осадка, в котором массовая доля бария равна 58,8 %. Найдите вещества и объясните наблюдаемые явления с химической точки зрения.

110. Белый кристаллический порошок массой 5,00 г растворили в воде, этот раствор при реакции с 4,04 г $NaHCO_3$ выделяет 1,077 л (н. у.) CO_2. Полученный раствор (после кипячения для удаления остатков углекислого газа) при реакции с избытком гидроксида бария выделяет 10,82 г осадка. Найдите состав исходного вещества и напишите уравнения реакций.

111. Вещества **А** и **Б** — соли одного и того же металла с равной молярной массой, причём соль **А** разлагается при нагревании на оксид и смесь двух газов в соотношении 1 : 4, а соль **Б** при нагревании разлагается на тот же оксид и смесь трёх других газов в соотношении 1 : 1 : 2. Если смешать **А** и **Б** в соотношении 1 : 1, то разложение протекает при более низкой температуре и приводит к смеси трёх газов в мольном соотношении 1 : 1 : 1 с плотностью по водороду 18 (газы — при температуре разложения). Масса оксида металла, образующегося при разложении любой из исходных солей, составляет 27 % от массы исходной соли. Найдите соли.

112. 100 г 9,0 %-ного раствора неорганической соли **X** подкислили избытком разбавленной серной кислоты при нагревании. При этом раствор быстро потемнел, затем несколько осветлился, и выделилось 373 мл (н. у.) газа. Внесение в полученный раствор избытка меди приводит к реакции и выделению ещё 1867 мл (н. у.) этого газа, а меди при этом растворяется 9,6 г. Найдите соль.

113. Жидкость с плотностью 13,45 г/см^3 замерзает при −59 °C. Растворение 1,00 мл этой жидкости в разбавленной азотной кислоте с последующей обработкой щёлочью приводит к выпадению чёрного осадка вещества **А** массой 12,73 г. Растворение того же количества исходной жидкости в концентрированной азотной кислоте с последующим подщелачиванием приводит к выпадению жёлтого осадка вещества **Б** массой 13,21 г, а последующее добавление хромата натрия к фильтрату как в первом, так и во втором случае приводит к выпадению жёлтого осадка массой 1,55 г, нерастворимого в воде, но растворимого в хлорной воде. Найдите состав жидкости и напишите уравнения реакций.

114. Труднодоступное соединение **А** синтезируют взаимодействием двух натриевых солей при нагревании. При этом на 1,00 г вещества **А** образуется ещё 963 мл (н. у.) азота. 1,00 г вещества **А** реагирует с 181 мл (н. у.) хлора, образуя смесь двух соединений. Найдите вещества.

115. Железная соль **Ж1** при нагревании разлагается на Fe_2O_3 и смесь веществ **А** и **Б**. Если же 1 моль соли **Ж1** смешать с 5 моль другой железной соли **Ж2** и нагреть, то образуются только Fe_2O_3 и **А**, причём вещества **А** образуется в 4,33 раза больше, чем при разложении 1 моль соли **Ж1**. Найдите соли.

116. Смесь двух неорганических бариевых солей, нерастворимых в воде, массой 10 г смешали с избытком воды и прокипятили. При этом реакционная масса через некоторое время приобрела окраску, но при дальнейшем кипячении выделялись окрашенные пары и к окончанию реакции раствор остался бесцветным. К моменту обесцвечивания раствор имел сильнокислую реакцию, а в осадке осталось 6,57 г соединения **Б**. Добавление гидроксида бария до нейтрализации к образовавшемуся раствору привело к выпадению ещё 0,73 г **Б**, а жидкость над осадком оказалась чистой водой. Найдите соли и напишите уравнения реакций.

Ответы и указания

1. **X** — $TiCl_3$.
2. **X** — Sb_2S_5.
3. **А** — SF_2Cl_2, **Б** — SF_4, **В** — SF_2Cl_4, **Г** — SF_4Cl_2, **Д** — SF_6, **Е** — $SF_3Cl_2^+F^-$.
4. **X** — $HMn(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$.
5. Кальций. *Указание*: часть оксида не восстанавливается.
6. **А** — Si, **Б** — HF.
7. **X1** — VCl_2, **X2** — VCl_3, **X3** — VCl_4, **OX1** — $VOCl_2$, **OX2** — VO_2Cl, **OX3** — $VOCl_3$, **OX4** — VOCl.
8. **А** — PbO_2, **Б** — $K_3[Cr(OH)_6]$, осадок — $PbCrO_4$.
9. N_2H_4 и NH_4N_3.
10. **А** — $[PCl_4]^+[SbCl_6]^-$.
11. $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$.
12. **X** — H_2PdCl_4.
13. **X** — $KFeS_2$.
14. $CaSi_2$.
15. *Указание*: **X** — HCN.
16. Pb и Se.
17. **X** — NH_3.
18. NF_3, F_2, AsF_5.
19. *Указание*: **X** — фосфор.
20. FeV_2O_4.
21. **X** — $Co_2(CO_3)_3$.
22. Смесь H_3PO_4 и HNO_3, осадок **X** — фосфат гидроксиламина.

23. **X** — $AlBr_3$, **Y** — N_2O_5, **Z** — $NO_2[Al(NO_3)_4]$.
24. $Ag_2Te + Au_2Te$.
25. **А** — $CaCN_2$, **Б** — NH_4NO_3, **В** — NH_2CN, **Г** — $Ca(NO_3)_2$, **Д** — NH_3, **Е** — $(NH_2)_3C^+NO_3^-$.
26. **X** — перренат аммония NH_4ReO_4.
27. Bi_2S_3.
28. **M** — Ni, **X** — CO.
29. **X** — $CaMoO_4$.
30. BiOI.
31. Al + Si.
32. $K_2S(Se)O_3$.
33. **X** — формиат гидразина.
34. **X** — PdF_3.
35. **A** — Tc, продукт — $[Tc(C_6H_6)_2]PF_6$.
36. **X** — $[Cr(NH_3)_5NO_2](NO_3)_2$, **Y** — $[Cr(NH_3)_5(H_2O)](NO_3)_3 \cdot NH_4NO_3$.
37. Карбонил диизоцианата $(CNO)_2CO$.
38. Простое вещество — барий.
39. Берилл.
40. **X** — Cd, **Y** — $AlCl_3$, соль **C** — $CdAlCl_4$.
41. **A** — $Ca(MnO_4)_2$, **Б** — $CaCO_3$.
42. **X** — BrCN, при реакции с NaOH образуется смесь $Br^- + BrO_3^-$.
43. **X** — $Cu_2(CH_3COO)_2$, **Y** — $Cu(CH_3COO)_2$.
44. $Ba[Sn(OH)_3]_2$.
45. **X** — Xe.
46. X — Rb, фосфид — Rb_2P_5.
47. **A** — Te, **Б** — I.
48. **X** — H_2SO_4, **Y** — $HBrO_3$.
49. **X** — $K_2[Cu(CN)_4]$, **Y** — $K[Cu(CN)_2]$, **M** — Cu.
50. $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$.
51. P и S.
52. **X** — SO_2, **Y** — NO, **Z** — N_2O.
53. $Na_3MnO_4 \cdot 12H_2O$.
54. **X** — олеум, **Y** — HSO_3Cl, **Б** — SO_3.
55. **M** — $AgNO_3$, **X** — Ag_3Hg.
56. **X** — $HgCl_2$, **Y** — Hg_3PCl_3.
57. **X** — S_2Cl_2, **П** — S, **Y** — NH_3, **Ф** — S_7NH, **Ы** — $S_{19}N_2$.
58. **X** — PF_5, **A** — NiF_2, **Б** — $Ni(PF_3)_4$.
59. **X** — $AgPbF_6$.
60. **X** — PH_4ClO_4.
61. **X** — $Ba_5(CrO_4)_3OH$.

62. **X** — Cu_2S.
63. **X** — N_2O, соль — динитрамид калия $KN(NO_2)_2$.
64. *Орто-* и *пара-*водород.
65. NH_4I.
66. **А** — $(CN)_2O$, **Б** — NH_4HCO_3, **В** — AgOCN, **Г** — ClCN.
67. **X** — NH_4HF_2, **Y** — HF, **Z** — H_3BO_3.
68. **X** — HNO_3, **M** — Mg, осадок — $MgNH_4PO_4$.
69. **X** — $Hg(NO_3)_2$.
70. **M** — Ag, **X** — NH_4CN, **C** — $[Ag(NH_3)_2][Ag(CN)_2]$.
71. 0,01 моль $Cu(NO_3)_2$ и 0,06 моль $Cu_2(OH)_2CO_3$.
72. Цинк и азотная кислота. Состав газа — смесь N_2O, NO и N_2.
73. Ляпис, $KNO_3 + AgNO_3$.
74. $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$.
75. **Г** — NOCl, **Ж** — N_2O_4.
76. **X** — KNO_2, **Z** — NOCl, **Y** — $KNO_3 + KCl$.
77. ClF_3.
78. Графитид калия KC_8.
79. **А** — TlCl, **Б** — $TlCl_3$, **В** — $TlCl_2$, **Г** — $Tl[TlCl_3]$.
80. N_2O и N_2.
81. Сера.
82. $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$.
83. 3,5 л метана и 10,5 л метиламина.
84. Co_3O_4.
85. **A** — Ca, **B** — N, **C** — C, **D** — O.
86. Смесь солей железа(II) и хрома(II) или титана(II или III).
87. KI и KIO_3.
88. **А** — Li, **Б** — S, **В** — C.
89. **X** — $Na_2Cr_2O_7$, **Y** — Na_2CrO_4, **Z** — Cr_2O_3.
90. 0,03 моль серебра и 0,08 моль меди. Масса 8,32 г.
91. Исходное вещество — Hg_2O.
92. $AlCl_3$ и KCl.
93. NO и NO_2.
94. $NaClO_2$.
95. H_2 и HBr в равных объёмах.
96. $C_4H_4SCl_2$ (иприт).
97. **X** — S_2Cl_2.
98. **X** — $(NH_4)_2SeO_4$.
99. **X** — $Ba(MnO_4)_2$.
100. Cd.
101. **X** — P, **Y** — Cl_2, **А1** — PCl_5, **А2** — PCl_3, **Б1** — $PSCl_3$, **Б2** — S_2Cl_2.

102. **А** — PCl_3, **Б** — P_4.
103. 0,47 моль/л соляной и 0,03 моль/л азотной кислоты.
104. **А** — Cu, **Б** — $Cu(NO_3)_2$, **В** — H_2SO_4, **Г** — $CuSO_4$.
105. **X** — $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$.
106. **Г1** — NH_3, **Г2** — O_3, **Г3** — O_2, **Г4** — N_2, **С1** — NH_4NO_3, **С2** — $NaNO_3$, **С3** — $NaNO_2$.
107. H_3PO_4; исходная смесь — PH_3 и H_2.
108. **X** — $MnPO_4 \cdot H_2O$.
109. **X** — H_3PO_4.
110. Исходный порошок — смесь равных масс $LiHSO_4$ и $NaHSO_3$.
111. **А** — $Mg(NO_3)_2$, **Б** — $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$.
112. $Fe(NO_3)_2$.
113. Сплав таллия и ртути.
114. **А** — Na_2O.
115. **Ж1** — $Fe(BrO_3)_3$, **Ж2** — $FeBr_2$.
116. BaS_2O_3 и $Ba(IO_3)_2$.

Неорганическая химия, уровень 3

Задачи

1. При растворении в воде соли **X** в растворе появляются катионы металла $\mathbf{M}^{n+}$. Этот способ позволяет получить наиболее концентрированные растворы металла $\mathbf{M}^{n+}$. Однако такие растворы нестабильны и медленно автокаталитически разлагаются (при нагревании — быстро). При этом образуется осадок, но газа не выделяется. Осаждение этого металла из свежеприготовленных растворов соли **X** щёлочью приводит к выпадению осадка без изменения степени окисления металла. Однако по данным ИК-спектроскопии осадок не является гидроксидом металла, хотя и содержит только металл, водород и кислород. Нагревание этого осадка приводит к окислительно-восстановительной реакции, продуктами которой являются оксид металла, водород и вода. Нагревание этого оксида до 1500 °C в вакууме в молибденовой ампуле приводит к отгонке соединения, содержащего 24,6 % молибдена. Исходная соль содержит 59 % металла и окрашена в красный цвет. Найдите металл. Опишите и объясните химические реакции (причину автокатализа, причину летучести молибденсодержащего соединения).

2. Смесь двух веществ массой 3,84 г растворили в 50 мл воды и к полученному раствору медленно добавили твёрдый $NaHCO_3$. Добавление первых 1,68 г $NaHCO_3$ не вызвало газовыделения, но затем добавление 3,36 г $NaHCO_3$ вызвало выделение 1,568 л (н. у.) газа. Выделение газа сопровождалось выпадением в осадок соли, содержащей 12,04 % Na и 47,12 % кристаллизационной воды. К концу реакции в растворе не осталось ничего, кроме Na_2CO_3 и небольшого количества соли, выпадавшей в осадок. Найдите вещества и напишите уравнения реакций.

3. Хлорид **X** реагирует в диоксановом растворе при нагревании в атмосфере газа **Y** под давлением с магнием с образованием продукта **Z** ($\omega(\mathrm{C}) = 31{,}17\%$) и хлорида магния в мольном отношении 1 : 3. Если полученный продукт растворить в эфире и пропустить через этот раствор хлороводород, то в эфирном растворе остаётся хлорид

магния и продукт **Z1** (ω(C) = 32,88%), который можно выделить при концентрировании раствора. Кроме этого в реакции выделяется водород, объём которого составляет половину от объёма поглощённого хлороводорода. Вещество **Z1** в эфирном растворе при 0 °C может под высоким давлением обратимо присоединять водород с образованием **Z2**. При небольшом нагревании **Z1** разлагается на газ **Y** и простое вещество **П**, причём из 1,000 г вещества **Z1** образуется 0,233 г вещества **П**. Найдите вещества, опишите реакции и объясните природу химической связи в **Z1**.

4. Бинарное соединение **X** массой 7,36 г при обработке водой подвергается медленному необратимому гидролизу. Продуктами гидролиза являются осадок **А** и раствор **Б**. Упаривание раствора **Б** с последующим прокаливанием остатка даёт 1,336 г оксида **X**, а прокаливание вещества **А** даёт 6,68 г оксида **X**. Указанные соотношения количеств продуктов выполняются, если вода взята в таком количестве, что получающийся раствор **Б** имеет концентрацию около 1 моль/л. Если воды на реакцию взять существенно больше, то количество оксида, полученного при упаривании раствора **Б**, оказывается заметно меньше. Найдите бинарное соединение и опишите химические процессы.

5. Два вещества **А** и **Б** — нерастворимые в воде порошки лимонно-жёлтого цвета. Действие на одинаковые навески **А** и **Б** крепкой соляной кислоты приводит к выделению равных объёмов газов, поглощаемых бромной водой с выпадением осадка. Действие на такие же навески **А** и **Б** концентрированной серной кислоты приводит к выделению SO_2, причём объём SO_2 при растворении вещества **А** в три раза, а при растворении вещества **Б** — в четыре раза больше, чем объёмы газа, выделявшегося в опытах с соляной кислотой. Найдите вещества и объясните наблюдаемые явления.

6. Неорганический газ разлагается с выделением 3 л водорода на 1 л газа (н. у.) и образованием 3,214 г твёрдого остатка. Этот остаток растворяется при нагревании в растворе щёлочи с выделением 3 л водорода и образованием раствора неорганической соли. Найдите вещества.

7. Расшифруйте методику: смешивают концентрированные растворы двух натриевых солей. Полученный раствор при перемешивании подкисляют концентрированной соляной кислотой, раствор фильтруют через слой асбеста от небольшого количества студенистого осадка. Из полученного раствора продукт извлекают экстракцией в эфир, затем эфир упаривают, продувая тёплый воздух. Продукт кристаллизуется. После удаления всего эфира продукт сушат в эксикаторе над хлоридом кальция.

Анализ продукта: 10,00 г полученного продукта прокалили при 460 °C. Остаток — 9,255 г. Над остатком при этой температуре пропустили ток сухого хлороводорода. При этом бóльшая часть улетучилась, и осталось 0,313 г остатка. Этот остаток обработали 1 мл концентрированной H_2SO_4, полученную смесь упарили досуха при температуре 500 °C. Осталось 0,311 г белого кристаллического вещества. При охлаждении продуктов реакции с HCl было получено 12,36 г летучего кристаллического вещества, гидролизующегося водой.

8. Гидроксид кальция реагирует с жидким при комнатной температуре веществом **X**, образуя осадок, в котором массовая доля кальция составляет 28,57 %. Это вещество нестойко при хранении. При нагревании до 200 °C оно теряет почти 50 % массы, превращаясь в более устойчивое вещество **Y**. Более сложно идёт его разложение при комнатной температуре в глубоком вакууме. При этом образуется двухкомпонентный остаток, в котором массовая доля кальция 44,7 %, а массовая доля гидроксида кальция — 40 %. Этот способ является лучшим для получения второго компонента (имеющего бурую окраску), хотя отделение его от гидроксида кальция представляет значительную проблему. Аналогичный синтез значительно хуже проходит для стронция, а в случаях бария и магния даёт только следы целевого продукта. Найдите вещества и объясните причину неудачи синтеза с другими щёлочноземельными металлами. Предложите способ разделения реакционной массы.

9. Ацетат металла **X** кристаллизуется из водных растворов в виде дигидрата, этот дигидрат при 100 °C обезвоживается, затем в температурном интервале 150–200 °C разлагается с выделением ацетона, и образуется остаток (индивидуальное соединение), масса которого составляет 86,07 % от массы безводного ацетата. Этот остаток при температуре выше 200 °C возгоняется без разложения. Очищенное возгонкой вещество содержит 22,86 % углерода. Найдите металл и опишите реакции.

10. Элементы **А** и **Б** образуют оксиды **А1** и **Б1**, которые существуют в одинаковом агрегатном состоянии при комнатной температуре и в которых они проявляют одинаковые валентности. Оба оксида необратимо реагируют с избытком воды. Эти элементы образуют ещё и оксиды **А2** и **Б2**, в которых валентности элементов также одинаковы. Известно, что эти вещества в водном растворе реагируют в следующих соотношениях:

1) **А1** + 10 **Б2** → …;
2) **А2** + **Б1** → …

Осторожное упаривание этих растворов под вакуумом приводит к различным веществам (индивидуальные соединения, не содержа-

щие кристаллизационной воды), в которых массовые доли элемента **А** равны 24,77 % и 21,65 %. Найдите элементы и напишите реакции. Чем может закончиться упаривание при атмосферном давлении?

11. Светло-розовое вещество **X**, которое при хранении в отсутствие воздуха окрашивается в зеленоватый цвет, разлагается при нагревании. Известно, что при нагревании 3,6 г вещества **X** образуется 1,94 л газов (измерено при 200 °C и нормальном давлении), при охлаждении до 0 °C объём уменьшается до 224 мл и 2,6 г коричневого твёрдого вещества, которое полностью улетучивается при прокаливании на воздухе при 300 °C, а при нагревании в вакууме теряет 67,7 % массы. Найдите вещество **X** и опишите химические превращения. В чём причина изменения его окраски при хранении?

12. Газ **X** реагирует с металлом **M** при нагревании под повышенным давлением с образованием легкоплавкого летучего вещества **B**, плотность паров которого по водороду равна 273,5. Объём вступившего в реакцию газа **X** в четыре раза больше объёма паров **B**, измеренных при тех же условиях. Известно, что 1 моль вещества **B** может прореагировать с 7 моль фтора при нагревании под повышенным давлением. Найдите вещества.

13. В уравнениях нижеприведённых реакций буквой **M** обозначен металл, а буквами **А** и **Б** — неметаллы. О каких превращениях идёт речь:

$\mathbf{MA_3 + АБCl \rightarrow MCl + БA_4}$ (неустойчив);

$\mathbf{БA_4 \rightarrow БA_2 + A_2}$;

$\mathbf{MA_3 + БA_2 \rightarrow MБ_2 + A_2}$;

$\mathbf{MБ_2 + АБCl \rightarrow MCl + AБ_3}$ (неустойчив);

$\mathbf{AБ_3 \rightarrow AБ_2 + Б_2}$?

14. Соль **А** массой 3,00 г (массовая доля металла в ней 38,24 %) при растворении в воде подвергается медленной необратимой реакции с выделением 7,9 л газа (н. у.) и образованием соли **Б**. Соль **Б** количественно выделяется при упаривании полученного раствора и последующем прокаливании. Масса её 6,53 г, массовая доля металла — 17,57 %. Найдите соли и напишите уравнения реакций.

15. Смесь двух неорганических газов **А** и **Б** при пропускании над безводной натриевой солью **В** уменьшает свой объём на треть, но не меняет плотность. Если эта же смесь газов прореагирует с простым веществом **Г**, взятым в строго необходимом количестве, то объём газа возрастает на треть, а плотность не меняется. При реакции исходной смеси с цинком при нагревании объём полученного газа составляет 2/3 от объёма взятой газовой смеси, а плотность сильно уменьшается. Если исходную газовую смесь поместить в закрытый

сосуд и в этот сосуд ввести немного кислорода, то давление в сосуде постепенно падает и достигает минимума, когда объём добавленного кислорода составляет $^1/_6$ от объёма исходной смеси. Найдите качественный и количественный состав смеси.

16. Две калиевые соли **А** и **Б** реагируют между собой при растирании в ступке с выделением брома и образованием калиевой соли **В**, причём этот метод является препаративным для получения **В**. Из этих трёх солей именно **В** обладает наименьшей молярной массой. Обе калиевые соли **А** и **Б** образуются при синтезе по подобным методикам из одной и той же калиевой соли **X**. Над сухой солью **X** пропускают пары простых веществ **А1** и **Б1** до прекращения реакции. Подобная реакция проходит и с водным раствором **X**, но в этом случае из-за побочных реакций выход не превышает 70 %. При нагревании соли **А**, **Б**, **В** отщепляют вещества **А2**, **Б2** и **В2** в виде паров, которые при охлаждении конденсируются. Твёрдые остатки при разложении **А** и **В** идентичны и не совпадают с остатком, полученным из **Б**. Вещества **А2**, **Б2**, **В2** содержат элемент **Y**. Его массовая доля в этих веществах — от 54,39 % до 78,15 %. Найдите вещества.

17. Имеются три образца смесей двух калийсодержащих соединений в мольных соотношениях 1 : 3, 1 : 1 и 3 : 1 равной массы по 10 г. Все эти смеси при нагревании выделяют кислород. Смесь 1 : 1 выделяет 690 мл кислорода, а две другие смеси — 617 мл и 883 мл кислорода (н. у.). Твёрдые остатки после нагревания также представляют собой двухкомпонентные смеси, причём смесь, полученная после выделения 883 мл кислорода, качественно отличается от двух других и, в отличие от них, полностью растворима в воде и при растворении также выделяет кислород — 221 мл (н. у.). Найдите состав смесей.

18. Два простых вещества при реакции друг с другом в различных условиях и соотношениях могут образовать четыре бинарных соединения, молекулярные массы которых относятся как 1 : 1,85 : 2,78 : 3,86, а массовые доли одного из элементов — как 1 : 3,24 : 4,32 : 5,18 соответственно. Найдите продукты.

19. Действие на раствор 2,2 г хлорида **X** в воде избытка нитрата серебра даёт 3,93 г осадка. Действие на раствор 2,2 г нитрата серебра избытка раствора хлорида **X** даёт 1,4 г осадка. Найдите хлорид. Какое количество осадка выпадет, если слить растворы, содержащие по 2,2 г хлорида **X** и нитрата серебра?

20. Два элемента образуют четыре бинарных соединения, причём все они разлагаются до 800 °C на два газа, плотность по водороду этих смесей — 30; 26; 25,08; 17,2. Найдите вещества.

21. Соль **C** неустойчива к хранению в водном растворе в присутствии воздуха. При длительном хранении в открытом сосуде раствора соли **C** образуется нерастворимый в воде осадок **K**, а в растворе не остаётся никаких других веществ. Известно, что водный раствор соли **C** устойчив к кислороду, и из 3 г соли **C** при длительном стоянии на воздухе образуется 2 г осадка **K**, который можно превратить в **C** обработкой раствором сильной кислоты **Б**, причём реакция сопровождается газовыделением. Найдите вещества и объясните происходящие процессы.

22. Вещество **X** образуется при взаимодействии простых веществ **A** и **Б** в специфических условиях. При реакции **A** и **Б** в других условиях образуются соединения **В**, **Г**, **Д**, в которых массовая доля вещества **A** составляет 88,15 %, 83,22 % и 84,80 %. Вещество **X** также взаимодействует с **Б**, образуя соединение, в котором доля вещества **Б** составляет 8,76 %, а **A** отсутствует. Определите вещества, напишите уравнения реакций.

23. О синтезе какого вещества идёт речь? Крупные опилки металла **M** массой 2,00 г в атмосфере инертного газа вносят в избыток 10 М раствора гидроксида натрия. Через некоторое время при перемешивании начинается интенсивная реакция, которая приводит к выделению 295 мл (н. у.) водорода и образованию 2,68 г мелкокристаллического вещества, которое очищают фильтрованием и промывкой спиртом. Промывка водой, контакт с кислородом или углекислым газом ведёт к значительным потерям продукта.

24. Два элемента образуют пять бинарных стехиометрических соединений, причём только в одном из них массовая доля более тяжёлого элемента превышает 50 %, а в остальных четырёх она выше 30 %. Два наиболее богатых тяжёлым элементом соединения — плохо растворимые в воде твёрдые вещества. Остальные соединения взаимодействуют с водой или окислительно-восстановительно либо необратимо гидролизуются. Найдите элементы.

25. Белое вещество **X** растворяется в олеуме на холоде с выделением сернистого газа в количестве 181 мл (н. у.) на 1 г **X** и образованием бесцветного раствора. Красное вещество **Y** также растворяется в олеуме на холоде, но при этом выделяется немного меньше сернистого газа и образуется синий раствор. Нагревание как бесцветного, так и синего раствора приводит к выделению большого количество сернистого газа и образованию бесцветных растворов одного и того же качественного состава. Найдите вещества и объясните наблюдения.

26. Металл **X** не реагирует с концентрированной серной кислотой при обычных условиях, но в жёстких условиях их взаимодействие со-

провождается выделением газа **Г** и образованием сульфата этого металла. Если сульфат выделить из полученного раствора и растворить в воде, а через полученный раствор пропустить медленный ток газа **Г**, то наблюдается его поглощение, а полученный в этой реакции раствор может растворить дополнительно такое же количество металла, какое содержалось в сульфате. Найдите металл и напишите уравнения реакций.

27. 2 л газа **А** могут при 30 °C реагировать с 0,5 л газа **Б** и давать при этом 0,25 л газа **В** и 4,34 г твёрдого вещества **Г**. При нагревании полученное вещество **Г** разлагается на 2 л газа **А** и 0,5 л газа **Д**. Определите вещества.

28. Солеобразное вещество **А** растворяется в воде с большим выделением тепла и образует раствор **Б**. Попытка упарить раствор **Б** не приводит к получению твёрдых веществ. Раствор **Б** не даёт осадка ни с нитратом серебра, ни с хлоридом бария. Вещество **А** в инертном растворителе легко взаимодействует с бензолом с образованием вещества **В**, содержащего 58,54 % углерода. Определите вещества.

29. На титрование раствора, содержащего 0,300 г соли, потребовалось 1,465 г иода. При реакции полученного раствора с расчётным количеством нитрата серебра выпало 3,921 г осадка. Для полной нейтрализации раствора, полученного при фильтровании, потребовалось 0,692 г NaOH. Определите соль.

30. Смесь **N1** чёрного порошка **Ч** и жидкости **Ж** при нагревании до 300 °C в закрытом сосуде превращается в смесь **N2** двух жёлтых порошков. Смесь **N3** чёрного порошка **Ч** и жидкости **Ж**, в которой массовая доля **Ч** выше, чем в смеси **N1**, при нагревании в закрытом сосуде до 400 °C в течение нескольких дней превращается в смесь **N4** двух оранжево-красных порошков, а если нагревание провести в течение часа, то в смесь оранжево-красного и жёлтого порошка того же качественного и количественного состава. Смесь **N1** и смесь **N3** частично растворимы в 70 %-ной азотной кислоте с выделением газа, смесь **N2** полностью растворима в 70 %-ной азотной кислоте без выделения газа, смесь **N4** частично растворима в 70 %-ной азотной кислоте без выделения газа, причём в осадке остаётся чёрный порошок **Ч**. О каких веществах идёт речь? Объясните различие в результатах опытов по нагреванию смеси **N3** в зависимости от времени нагревания. Что получится при нагревании смеси **N1** в течение 400 °C в закрытом сосуде в течение нескольких дней? Предложите способы химического разделения смесей **N1**, **N2**, **N4**.

31. Элементы **А** и **Б** образуют по крайней мере шесть бинарных соединений. Бинарное соединение **X1** известно с XIX в. и получается

из простых веществ при нагревании. Бинарное соединение **X2** получается при пропускании паров **X1** над твёрдым простым веществом **Б** при 300 °C. Соединение **X2** является низкомолекулярным полимером, который в условиях эксперимента осаждается на холодных частях прибора. Оно также разлагается при сильном нагревании на **Б** и смесь бинарных соединений **X1**, **X3**, **X4**, **X5**, **X6**, которые образуются с выходами 10 %, 40 %, 10 %, 5 % и 3 % в расчёте на взятый полимер **X2** соответственно. Все бинарные соединения растворимы в бензоле или диэтиловом эфире и в этих растворах взаимодействуют с $LiAlH_4$ с образованием ряда водородных соединений **Б**, очень интересных с теоретической точки зрения (кроме **X2**). Эта реакция является лучшим методом синтеза водородных соединений **Y5** и **Y6**, полученных соответственно из **X5** и **X6**. Массовые доли элемента **Б** в **X1**, **X2**, **X3**, **X4**, **X5**, **X6**, **Y5** и **Y6** равны соответственно 8,046 %, 14,894 %, 10,448 %, 11,602 %, 12,281 %, 12,727 %, 91,803 %, 92,105 %. О каких соединениях идёт речь? Какова их структура? Какие другие методы синтеза **X1**, **X3** и **X4** вы можете предложить? Напишите уравнения реакций.

32. Чёрное вещество **X** состава (по массе) $\omega(\mathbf{M}) = 63{,}78\%$, $\omega(\mathrm{H}) = 1{,}45\%$, $\omega(\mathrm{O}) = 34{,}77\%$ образуется при длительной выдержке на открытом воздухе гидроксида неизвестного металла **M**. 5 г вещества **X** при реакции с избытком HBr образует 11,88 г бромида и 2,9 г брома. Определите **X** и напишите уравнение его разложения при нагревании.

33. Лучшая методика синтеза труднодоступного оксида **O** заключается в следующем: на простое вещество **П** белого цвета действуют газом **Г**, который получается при действии азотной кислоты на кислоту **К1** при нагревании. При этом наряду с газом **Г** образуются ещё вода и кислота **К2**. В качестве побочных продуктов в реакции получения оксида **O** образуются ещё красное вещество **КР**, белое вещество **Б**, и остаётся некоторое количество непрореагировавшего вещества **П**. Затем, чтобы отделить **O** от побочных продуктов, реакционную массу расплавляют и фильтруют. При этом **КР**, **П** и **Б** остаются на фильтре, а чистый жидкий (температура плавления 23 °C) оксид **O** остаётся в фильтрате. Если не отделить оксид **O** от примесей и вынести на воздух всю реакционную массу, то она самопроизвольно загорится и сгорит с образованием **Б** в качестве единственного продукта. Вещества **O** и **Б** реагируют с водой, образуя в качестве единственных продуктов реакции кислоты **К3** и **К4** соответственно. Кислота **К3** при нагревании разлагается, причём одним из продуктов её разложения является кислота **К4**. Определите вещества, если известно, что массовые доли водорода в кислотах **К1–К4** равны соответственно 3,09 %, 2,04 %,

3,66 %, 3,06 %. Напишите уравнения проведённых реакций. Почему в реакции получения **О** вместо газа **Г** нельзя взять просто кислород?

34. Смесь двух оксидов двух разных металлов при обработке избытком бромоводородной кислоты образует раствор, содержащий три различных бромида. 16,96 г этой смеси при восстановлении избытком водорода дают 15,2 г твёрдого остатка, а этот твёрдый остаток при реакции с расчётным количеством магния образует 12,96 г смеси двух металлов. Обработка бромоводородной кислотой как 15,2 г твёрдого остатка, полученного при восстановлении водородом, так и 12,96 г полученной смеси двух металлов приводит к образованию раствора, содержащего один и тот же бромид, и нерастворимого в кислоте остатка в одних и тех же количествах. Рассчитайте состав исходной смеси, если известно, что исходные оксиды не являются оксидами с переменной валентностью.

35. Три одинаковые навески неизвестной неорганической соли подвергли следующим превращениям.

1. Обработали избытком концентрированной соляной кислоты. При этом соль растворилась и выделилась смесь двух газов, а в растворе кроме избытка HCl остался только один хлорид. Смесь на 3/4 (по объёму) поглощается раствором щёлочи и также на 3/4 (по объёму) поглощается при пропускании над раскалённой медью, при этом остаётся непоглощенный газ **X**.

2. Нагрели до 500 °C. В результате выделилась смесь двух газов, не поглощаемая раствором щёлочи, но уменьшающаяся на 1/2 при пропускании над раскалённой медью. При этом остаётся непоглощенный газ **X**.

3. Обработали избытком 20 %-ного раствора щавелевой кислоты. При этом выделилась смесь газов и выпал осадок безводной соли, в которой массовая доля углерода составляет 17,9 %. Газовая смесь не реагирует с раскалённой медью, но на 6/7 (по объёму) поглощается раствором щёлочи, при этом остаётся непоглощённый газ **X**.

Определите неизвестную соль, если известно, что объём непоглощенного газа **X** во всех трёх случаях одинаков. Напишите уравнения реакций.

36. Соль **С1** при нагревании до 215 °C в закрытом объёме разлагается, образуя жидкость **Ж** и смесь двух газов **Г1** и **Г2**. Охлаждение этой смеси до нормальных условий приводит к взаимодействию газа **Г1** и жидкости **Ж**. При этом образуется соль **С2** и остаётся непоглощенный газ **Г2**. Масса соли **С2** составляет примерно 80 % от массы соли **С1**, взятой на реакцию. Газ **Г1** образуется также при действии

60 %-ного NaOH как на соль **C1**, так и на соль **C2**, а газ **Г2** вдвое плотнее газа **Г1**. Найдите соли и напишите уравнения реакций.

37. Реакция оксида **А** с кислотой **Б** в отсутствие воды может идти двумя путями. При температуре 0–5 °C единственным продуктом является соль **С**, а при температуре выше 100 °C образуются оксид **Г** и кислота **Д**. Соль **С** полностью гидролизуется водой, а продуктами гидролиза являются кислота **Д** и оксиды **Г** и **Е**. Массовые доли элемента **X** в **С**, **Б**, **Г** и **Е** относятся как 1 : 2 : 2,76 : 4,23. Определите вещества и напишите уравнения реакций.

38. Кроме двух хорошо известных и изучаемых в школе оксидов **А** и **Б** в литературе описано ещё несколько бинарных соединений элемента **X** с кислородом. Обозначим их буквами **К**, **Л**, **М**, **Н**. Соединения **К** и **Л** сгорают в кислороде, образуя главным образом **А**. Соединения **М** и **Н** разлагаются при нагревании. Вещество **М** сначала образует **Н** и кислород, а **Н** при дальнейшем нагревании даёт **Б** и кислород. Известно, что твёрдое вещество **К** образуется из водородного соединения элемента **X** и его оксохлорида. Вещество **Л** является газом, неустойчивым при давлении выше 40 мм рт. ст. Этот газ может быть получен при нагревании **X** с CuO под уменьшенным давлением или реакцией бинарного соединения элемента **X** с его оксохлоридом и серебром. Смесь **М** и **Н** образуется при пропускании тлеющего электрического разряда через смесь **А** с большим избытком кислорода. Можно также получить **М** действием на холоде фтора на избыток кислоты **Y**. Некоторые уравнения с участием неизвестных веществ приведены ниже:

$2Л \rightarrow 3X + A;$

$4M \rightarrow 2H + O_2;$

$2K \rightarrow 15X + A;$

$2H \rightarrow 4Б + O_2.$

Определите **А, Б, К, Л, М, Н, X, Y** и напишите уравнения реакций, о которых идёт речь. Приведите графические формулы соединений **К, Л, М, Н**. Объясните причины неустойчивости соединения **Л** при нормальном давлении, несмотря на его устойчивость к нагреванию. Объясните причины неустойчивости соединения **К** к нагреванию, но устойчивости к повышенному давлению. Можно ли получить **М** или **Н** действием тлеющего электрического разряда на смесь паров **Б** и кислорода? Ответ поясните.

39. В приведённых ниже уравнениях буквой **M** обозначен металл, **C** — соль, **G** — газ, **Kt** — кислота, **X** — хлориды. Расшифруйте следующие уравнения:

A1 → **C** + **M** + **G**;
M + **C** + O_2 + H_2O → **A1** + KOH;
G + Zn + H_2SO_4 → **Kt** + $ZnSO_4$;
Kt + KOH → **C** + H_2O;
M + Cl_2 → **X2**;
M + Cl_2 → **X1**;
X1 + **C**(изб.) → **A1** + KCl;
X2 + **C**(изб.) → **A2** + KCl;
C + **M** + **A1** → **A2**.

Восстановление **G** избытком водорода на никелевом катализаторе приводит, в отличие от восстановления цинком в кислоте, к совсем другому продукту. Напишите уравнение этой реакции и объясните причины различия.

40. В первом опыте навеску соли **A** обработали 100 %-ной H_2SO_4 на холоде. При этом выделился газ **X**, а из раствора под вакуумом отогналась кислота **Y** и после перегонки остался только гидросульфат калия. Во втором опыте такую же навеску соли **A** нагрели до 450 °C и выдержали при этой температуре два часа. Образец охладили и обработали 80 %-ной H_2SO_4 при 60 °C. При этом выделился газ **Z**, под вакуумом вновь отогналась кислота **Y**, и после перегонки остался только гидросульфат калия. Масса кислоты **Y** во втором опыте в 2,25 раза больше, чем в первом опыте. Объём газа **X** в первом опыте больше объёма газа **Z** во втором опыте в 8/3 раза. Определите соль **A**, напишите уравнения реакций. Где используется в промышленности соль **A**?

41. Смесь газообразных продуктов разложения (смесь **X**) безводного перхлората металла **A** (оставшийся твёрдый продукт разложения оказался нелетучим оксидом этого металла) пропустили при нагревании (около 400 °C) над твёрдым простым веществом **Б** (**Б** твёрдое и при указанной температуре). Газообразные продукты разложения прореагировали полностью, и продукты реакции с **Б** оказались газообразными при этой температуре. Продукты этой последней реакции представляли собой смесь двух газообразных при указанной температуре веществ (смесь **Y**, компоненты **Y1** и **Y2**) с плотностью по водороду 138,16 и объёмной долей вещества **Y1** 23,53 %. Объём смеси **Y** составляет 47,22 % от объёма смеси **X**. Известно также, что **Y1** поглощается твёрдой щёлочью, а пропускание **X** над продуктом реакции **Y1** со щёлочью приводит к образованию **Y2**. Металл **A** реагирует с газообразными продуктами разложения своего перхлората при 400 °C с образованием смеси твёрдого и газообразного при этой температуре веществ, причём масса твёрдого вещества составляет

54,84 % от взятого на разложение перхлората. Найдите вещества и напишите уравнения реакций.

42. Сульфат **X** представляет собой порошок красного цвета (в водном растворе — жёлтый), кристаллогидрат, содержащий 20,87 % металла и 13,91 % серы. При действии на раствор **X** аммиака выпадает осадок, который тоже является кристаллогидратом и содержит 36,36 % металла. При нагревании до 120 °C это вещество частично обезвоживается, образуя другой кристаллогидрат с содержанием металла 42,11 %. Дальнейшее нагревание приводит к окислительно-восстановительному процессу. Приведите уравнения описанных реакций.

43. Газ **А** пропускают над чёрным веществом **Б** во взвешенной трубке. На выходе из трубки образовался газ **В**, объём которого составил половину от объёма прореагировавшего газа **А**, а плотность на 23 % больше плотности газа **А**. В то же время в трубке образовалось белое вещество **Г**, масса которого на 24 % больше массы вещества **Б**. Регенерировать **Б** из **Г** можно действием щёлочи. Найдите вещества.

44. Фосфор образует девять различных сульфидов: P_4S_{10} — № 1, P_4S_9 — № 2, P_4S_7 — № 3, P_4S_5 (два изомера) — № 4 и № 5, P_4S_4 (два изомера) — № 6 и № 7, P_4S_3 (два изомера) — № 8 и № 9. Для установления структуры этих сульфидов был применён метод ЯМР ^{31}P. Были получены следующие спектры: № 1 — синглет, № 2 — два синглета (3 : 1), № 3 — дублет и синглет (1 : 1), № 4 — синглет, два дублета и триплет, № 5 — синглет и дублет (1 : 1), № 6 — дублет, № 7 — синглет, дублет и триплет (1 : 2 : 1), № 8 — синглет и триплет (1 : 3), № 9 — дублет и триплет (1 : 1). Приведите структуры этих сульфидов и напишите уравнения реакций их гидролиза.

45. Восстановление соли **X** цинком в солянокислой среде приводит к газу **А**. Восстановление соли **X** алюминием в присутствии щёлочи приводит к образованию смеси газов **Б** и **В** (1 : 1). Газ **А** и газовая смесь **Б** и **В**, полученные из одного и того же количества соли **X**, при реакции между собой дают твёрдое вещество, масса которого на 7,9 % больше массы исходного вещества **X**. Найдите вещества.

46. Действием фтора на низший оксид элемента **X** было получено интересное соединение **А**, которое очень летуче и при 55 °C переходит в газ с рекордной для газов при этой температуре плотностью по водороду 260. (Из-за того, что газ тяжёлый и молекула имеет сложное строение, молярный объём при н. у. значительно отклоняется от 22,4 л.) Гидролиз соединения **А** идёт ступенчато. На первой стадии образуется очень сильная одноосновная кислота **А1**, затем *цис*-изомер более слабой двухосновной кислоты **А2** и наконец — слабая, не содер-

жащая фтора кислота **А3**, нейтрализация которой гидроксидом калия приводит к выпадению осадка труднорастворимой соли **С3**, содержащей 10,85 % калия по массе и при нагревании до 300 °C теряющей 25 % массы. Найдите вещества. Приведите формулы *цис*- и *транс*-изомеров кислоты **А2** и предложите способ синтеза *транс*-изомера. Рассчитайте молярный объём вещества **А** при 60 °C. Известно, что **А** реагирует с тетрафторидом ксенона, образуя соединение, в котором массовая доля ксенона составляет 12,1 %. Этот продукт при нагревании выше 70 °C разлагается на два вещества, одно из которых ксенона не содержит, а второе содержит 21,6 % ксенона. Напишите уравнения этих реакций. (*Примечание*. Не содержащий ксенона продукт слабо исследован, и его строение достоверно не установлено.)

47. Оксид **А** (массовая доля металла 91,2 %) образуется при длительном стоянии при комнатной температуре оксида **Б** (массовая доля металла 91,2 %). Оба оксида обладают ярко выраженными осно́вными свойствами и при реакции с газообразным хлороводородом дают безводные хлориды **А1** и **Б1** соответственно. Эти хлориды также имеют одинаковое содержание металла, но отличаются по температуре плавления. При нагревании в атмосфере кислорода оксиды **А** и **Б** склонны к дальнейшему окислению, но из оксида **Б** сначала образуется оксид **Б2** с массовой долей металла 90,08 % и лишь потом оксид **Б3** с массовой долей металла 88,61 %. Оксид **А** при окислении промежуточного продукта не образует. Найдите все соединения. Получаемый промышленно оксид **А** имеет обычно более высокое содержание металла — до 91,35 %. Объясните причину.

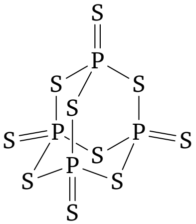
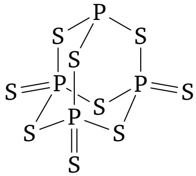
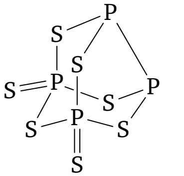
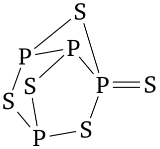
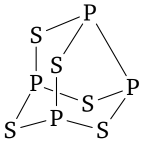
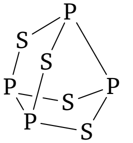
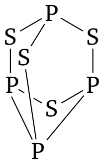
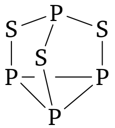
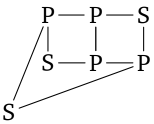
48. Цезиевая соль, содержащая 78,97 % цезия, при реакции с тетраэтиламмоний хлоридом в зависимости от pH даёт две разные соли. В нейтральной и слабощелочной среде образуется соль **А**, содержащая 13,91 % водорода. В кислой среде образуется соль **Б**, содержащая 13,38 % водорода. Соответствующие натриевые и литиевые соли неустойчивы и быстро разлагаются с выделением газа. В ИК-спектрах обе соли содержат область интенсивного поглощения при 2540 нм, причём в соли **А**, полученной из щелочного раствора, эта область поглощения симметрична, а в соли **Б**, полученной из кислого раствора, — асимметрична. ПМР-спектр раствора соли **Б**, в отличие от соли **А**, содержит синглет при −5,6 м. д. Кроме спектра тетраэтиламмониевого катиона, который тривиален, ПМР-спектр обоих солей содержит область поглощения при 1,2 м. д., причём в соли **А** это квадруплет с интенсивностью 0,15 от суммарной интенсивности протонов тетраэтиламмониевого катиона, а в соли **Б** — уширенный син-

глет с интенсивностью 0,3 от суммарной интенсивности протонов тетраэтиламмониевого катиона. Найдите соли и объясните характер спектров с точки зрения геометрии молекул. Атомные массы элементов округляйте до десятых.

Ответы и указания

1. **X** — InBr.
2. Смесь 0,02 моль $NaBO_3$, 0,04 моль NaO_2.
3. **X** — VCl_3, **Y** — CO, **Z** — $Mg(V(CO)_6)_2$, **Z1** — $V(CO)_6$.
4. **X** — Mo_6Cl_6.
5. **A** — CdS, **Б** — ZnSe.
6. Исходное вещество — $(SiH_3)_2O$.
7. Получается гидрат молибдокремниевой кислоты $H_4O_{40}Mo_{12}S \cdot 6H_2O$.
8. **X** — H_2S_2, конечный продукт — H_2S_4.
9. **X** — $Zn_4O(OAc)_6$.
10. Элементы — Mn/Cl, оксиды — Mn_2O_7/Cl_2O_7 и MnO_2/ClO_2.
11. **X** — NH_4TcO_4.
12. **X** — PF_3, **M** — Pt, **B** — $Pt(PF_3)_4$.
13. **A** — N, **Б** — O, **M** — K.
14. **A** — KB_5H_8, **Б** — KB_5O_8.
15. $\frac{1}{3}H_2Se + \frac{2}{3}HBr$, **B** — Na_2Se, **Г** — Br_2.
16. **A** — $KICl_4$, **Б** — $KIBr_4$.
17. $K_2Cr_2O_7$ и KO_2.
18. Простые вещества — C и Cl_2.
19. **X** — $SmCl_2$.
20. Элементы — P и N.
21. **C** — бромид бария.
22. **X** — ^{250}Fm, **A** — ^{238}U, **Б** — O_2.
23. **M** — Eu, продукт — $Eu(OH)_2 \cdot H_2O$.
24. Cr и F.
25. **X** и **Y** — фосфор.
26. **X** — ванадий, **Г** — SO_2.
27. **A** — NO_2, **Б** — ClO_2, **B** — Cl_2, **Г** — N_2O_5.
28. **A** — NO_2ClO_4.
29. KH_2PO_2.
30. Смесь **N1** — $PbO_2 + Hg$, смесь **N2** — $PbO + HgO$, смесь **N3** — $3PbO_2 + 2Hg$, смесь **N4** — $Pb_3O_4 + 2HgO$.
31. **X1–X6** — $SiBr_4$, $(SiBr_2)_n$, Si_2Br_6, Si_3Br_8, Si_4Br_{10}, Si_5Br_{12}.
32. $Ni_3O_2(OH)_4$.

33. **Г** — N_2O, **П** — фосфор, **К2** — NH_2SO_3H, **О** — P_2O_3.
34. 0,04 моль Cu_2O и 0,07 моль Fe_2O_3.
35. Соль — Na_2XeO_4.
36. **С1** — $NH_4H_2PO_2$.
37. **А** — SO_2, **Б** — HNO_3, **С** — $NOHSO_4$, **Г** — NO_2, **Д** — H_2SO_4, **Е** — NO.
38. **X** — S, оксиды — S_8O, S_2O, SO_2, SO_3, S_2O_7, SO_4.
39. **A1** — $K[Au(CN)_2]$, **A2** — $K[Au(CN)_4]$, **M** — Au, **G** — $(CN)_2$, **C** — KCN.
40. **A** — $KClO_3$.
41. **A** — Al, **Б** — Os, $\mathbf{Y_1}$ — $OsOCl_4$, $\mathbf{Y_2}$ — OsO_4, **X** — $Cl_2 + O_2$.
42. **X** — $TiO_2SO_4 \cdot 3H_2O$.
43. **A** — Cl_2, **Б** — Ag_2O, **В** — Cl_2O, **Г** — AgCl.
44.

		
№ 1	№ 2	№ 3
		
№ 4	№ 5	№ 6
		
№ 7	№ 8	№ 9

45. **X** — NH_4SCN.
46. **X** — Te, **A** — $(TeF_5)_2O$.
47. **A** — $^{249}Bk_2O_3$, **Б** — $^{249}Cf_2O_3$.
48. **A** — $Et_4N^+B_3H_3^-$, **B** — $Et_4N^+B_6H_7^-$.

Органическая химия, уровень 1

Задачи

1. В условиях реакции Гофмана (NaBrO) диамид фталевой кислоты образует неожиданный продукт с брутто-формулой $C_8H_6N_2O_2$. Объясните механизм его образования. Какой(-ие) продукт(-ты) в аналогичных условиях дадут диамиды 3,4-пиридиндикарбоновой и малеиновой кислот?

2. Фенидон используется как проявляющее вещество в фотографии. Его получают так:

$C_6H_5NH_2 + NaNO_2 + HCl \rightarrow \mathbf{X}$;

$\mathbf{X} + SnCl_2 + HCl \rightarrow \mathbf{Y}$;

$\mathbf{Y} + NaOH \rightarrow \mathbf{Z}$;

$\mathbf{Z} + ClCH_2CH_2COCl \rightarrow \mathbf{Z1}$;

$\mathbf{Z1} \xrightarrow{\text{нагревание}}$ фенидон $C_9H_{10}N_2O$.

Определите структуру фенидона и напишите уравнение его реакции с бромидом серебра, объясняющее его проявляющее действие.

3. Необычный вид изомерии был обнаружен при исследовании продуктов следующей реакции:

$N((CH_2)_{20})_3N + CH_3I \xrightarrow{Li_2CO_3} \ldots$

Продукт, содержащий две метильные группы, является смесью трёх изомеров, образовавшихся в разных количествах. Какие это изомеры? В каких химических реакциях должно проявляться различие химических свойств этих изомеров? Приведите пример.

4. Вещество **А** — многотоннажный промышленный продукт, в котором $\omega(C) = 54{,}24\,\%$. Оно присоединяет 1 моль хлороводорода в присутствии CuCl с образованием **Б**. Гидролиз **Б** идёт неоднозначно и приводит или к спирту **В** ($\omega(C) = 45{,}07\,\%$), или к кетону **Г** ($\omega(C) = 68{,}57\,\%$). Определите вещества и напишите уравнения реакций.

5. При нагревании гексаметилендиамина с хлоридом гуанидиния выделяется аммиак. Оставшееся вещество — стеклообразная масса — хорошо растворимо в воде, однако растворы концентрацией выше

10 % ведут себя странно. При выдерживании при комнатной температуре они застывают как студень, а при нагревании опять превращаются в маловязкую жидкость. Объясните наблюдаемые явления.

6. Соединение **X** обладает свойствами двухосновной кислоты. Оно не встречается в природе, однако его моно- и диметиловый эфиры были выделены из дёгтя. Соединение **X** содержит 65,45 % углерода, причём в зависимости от условий оно может быть окислено в красное соединение **Y** с 66,67 % углерода или в тёмно-фиолетовое соединение **Z** с массовой долей углерода 67,29 %. Соединение **X** реагирует с фталевым ангидридом в присутствии $AlCl_3$ с образованием вещества, использующегося для получения красителей. Найдите неизвестные вещества.

7. Вещество **X** (найдено в бактериях оспы и проказы, $\omega(C) = 82,94\%$) является сложным эфиром кислоты **А** и спирта **Б**. И кислота **А**, и спирт **Б** имеют неразветвлённый углеродный скелет. В жёстких условиях **X** подвергается омылению, причём масса полученного спирта **Б** составляет 32,18 % от массы взятого вещества **X**. Спирт **Б** вступает в иодоформную реакцию, причём масса иодоформа составляет 132,2 % от массы взятого на реакцию спирта **Б**. Кислота **А** совершенно нерастворима в воде, но растворима в бензоле и в этом растворе может быть окислена раствором перманганата калия в другую кислоту **А1**, масса которой больше массы взятой на окисление кислоты **А** примерно на 5 %. Найдите формулу вещества **X**. Какие свойства придаёт это вещество бактериям? В какой части клетки оно находится?

8. Одно и то же неорганическое соединение **X** при реакции с альдегидом RCOH даёт нитрил RCN, при реакции с симметричным кетоном RCOR — амид RCONHR, при реакции с карбоновой кислотой RCOOH — амин RNH_2. Опишите механизм этих реакций.

9. Углеводород **X** — многотоннажный промышленный продукт, который принципиально по-разному реагирует с различными галогенами. Со фтором **X** реагирует деструктивно, с хлором на свету даёт органический продукт с $\omega(C) = 60,76\%$, с бромом при температуре 300–350 °C — продукт с $\omega(C) = 13,04\%$, а с иодом в специальных условиях — продукт с $\omega(C) = 92,31\%$. Под действием хлорида алюминия при нагревании **X** превращается в скелетный изомер **X1**, который не проявляет такого разнообразия в реакциях с галогенами. Определите вещества.

10. Вещества **А** и **Б** являются *цис-транс*-изомерами. Оба вещества при разложении дают одни и те же продукты, хотя разлагаются при существенно различных температурах. Окисление кислым раствором перманганата калия приводит к выделению 772 мл (н. у.) CO_2 в расчё-

те на 1 г исходного вещества **А** или **Б**. Окисление раствором перманганата калия в присутствии NaOH приводит к различным изомерным продуктам, причём в одном случае образуется осадок органического вещества. Найдите вещества.

11. Осуществите превращения при условии, что на каждой стадии нельзя использовать реагенты, содержащие более одного атома углерода на молекулу. Выходы на каждой стадии более 80 %:

$$HOOC(CH_2)_2COOH \rightarrow \mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B} \rightarrow \mathbf{C} \rightarrow \mathbf{D} \rightarrow HOOC(CH_2)_4COOH.$$

12. Карбоновую кислоту **К** можно использовать для синтеза бензиламина по следующей схеме:

$\mathbf{K} + NH_3 \rightarrow \mathbf{A}$;

$\mathbf{A} \xrightarrow{t=250\,^\circ C} \mathbf{B}$;

$\mathbf{B}$ + KOH(тв.) $\rightarrow \mathbf{C}$;

$\mathbf{C} + C_6H_5CH_2Cl \rightarrow \mathbf{D}$;

$\mathbf{D}$ + KOH(конц., кип.) $\rightarrow C_6H_5CH_2NH_2 + \mathbf{E}$;

$\mathbf{E} + HCl \rightarrow \mathbf{K}$.

Известно, что по этой схеме из 10 г кислоты можно получить 8,43 г бензиламина. Найдите кислоту (два ответа). Предложите способы синтеза обеих кислот из одного и того же углеводорода не более чем в три стадии.

13. Из салицилового альдегида в одну стадию получите $C_9H_6O_2$.

14. Важный медицинский препарат синтезируют из пирокатехина следующим образом: 1) реакция с хлорангидридом 2-хлорэтановой кислоты; 2) реакция полученного вещества с метиламином; 3) мягкое гидрирование; 4) реакция с винной кислотой; 5) разделение смеси; 6) подщелачивание. Какой это продукт?

15. Вещество **А** — белый порошок, нерастворимый в воде на холоде, но растворимый при температуре кипения. Раствор не реагирует с бромной водой, аммиачным раствором оксида серебра, реагирует с водным перманганатом (с выделением диоксида марганца) и с периодатом. Порошок чернеет при нагревании, горит в кислороде, образуя только углекислый газ и воду в мольном соотношении 6 : 5. Раствор после кипячения с каталитическими количествами соляной кислоты даёт реакцию серебряного зеркала, только серебро выделяется не на поверхности, а в объёме. Порошок нетоксичен, дешёв и имеется в свободной продаже. Найдите **А**.

16. Синтез насыщенного углеводорода **X** с массовой долей углерода 89,36 % осуществляют из ацетилацетона по следующей схеме: 1) обработка 1,2-дибромэтаном в присутствии поташа в спирте; 2) вос-

становление алюмогидридом; 3) реакция с PBr_3 в пиридине; 4) обработка *трет*-бутилатом калия в *трет*-бутаноле; 5) нагрев при 160 °C в присутствии активированного угля. Напишите весь синтез.

17. Углеводород образует только одно монохлорпроизводное, но 50 разных дихлорпроизводных. Предложите структуру углеводорода.

18. Органическое вещество **X** — популярный химический реагент. 1,000 г этого вещества на холоде гидролизуется водой, причём образуется сильнокислый раствор, на нейтрализацию которого необходимо 10,5 мл 1,000 М раствора NaOH. Длительное кипячение водного раствора, образующегося при гидролизе 1,000 г вещества **X**, приводит к образованию 0,483 г жидкого органического соединения, не смешивающегося с водой; при этом в водном слое не остаётся органических веществ, а обработка этого слоя избытком раствора $BaCl_2$ даёт 1,223 г осадка, нерастворимого в кислотах. Определите **X**.

19. Смесь альдегида и кетона массой 1,08 г при обработке аммиачным раствором оксида серебра выделяет 8,64 г серебра. Такой же образец смеси при реакции с избытком динитрофенилгидразина образует 5,4 г смеси динитрофенилгидразонов. Определите качественный и количественный состав смеси.

20. Простой эфир **X** в присутствии каталитических количеств концентрированной серной кислоты легко реагирует с уксусным ангидридом. Образующийся при этом продукт **Y** находит практическое применение. Эфир **X** очень легко реагирует и с хлорангидридом уксусной кислоты, но в реакции в этом случае кроме **Y** образуется значительно больше побочных продуктов. Массовые доли углерода в **X** и **Y** равны соответственно 77,78 % и 72,00 %. Определите **X** и **Y**. Объясните, какие побочные продукты могут образоваться и почему в реакции с хлорангидридом их образуется больше? Какова область практического использования **Y**?

21. Приведите уравнения реакций, соответствующих следующей цепочке превращений. Укажите условия проведения реакций:

$C_2H_4 \rightarrow C_4H_8 \rightarrow C_4H_8 \rightarrow C_4H_7Cl \rightarrow C_4H_8O$ (смесь двух изомеров) $\rightarrow$ $\rightarrow C_4H_6O$ (смесь альдегида и кетона).

22. *Орто*-, *мета*- и *пара*-изомеры одного и того же дизамещённого производного бензола можно получить следующим образом. *Пара*-изомер: на монозамещённое производное действуют кислотой **X** при нагревании. *Орто*-изомер: на то же монозамещённое производное действуют хлорангидридом кислоты **X**, полученный промежуточный продукт изомеризуется в целевой при нагревании. *Мета*-изомер получают, обрабатывая бензол при нагревании смесью кислоты **X** и её со-

ли **C**, причём формально кислота в уравнение реакции не входит, хотя в её отсутствие реакция не идёт. Все полученные вещества амфотерны с преобладанием кислотных свойств. Известно, что на титрование раствора, содержащего 0,26 г соли **C**, идёт 19,8 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия по метилоранжу, в два раза больше по фенолфталеину и 7,95 мл 0,05 М раствора перманганата в присутствии серной кислоты. Найдите вещества и напишите уравнения реакций.

23. Вещество **A**, получающееся при полном хлорировании некоторого широко применяемого органического вещества **B,** содержит 80,38 % хлора по массе. Вещество **A** взаимодействует с водным раствором NaOH с образованием двух органических веществ — **C** (массовая доля хлора 89,12 %) и **D**. Последнее при прокаливании с NaOH даёт **C** и неорганическую соль **E**, реагирующую с HCl с выделением газа. Определите **A**, **B**, **C**, **D**, **E**.

24. Углеводород C_9H_8 при реакции с калием образует C_9H_7K и H_2. Он же при реакции с избытком бромной воды даёт $C_9H_8Br_2$, а при реакции с подкисленным раствором $KMnO_4$ — углекислый газ и $C_8H_6O_4$. Предложите структуру углеводорода и напишите уравнения реакций.

25. Дибромциклогексан при взаимодействии с цинковой пылью при нагревании даёт смесь изомерных углеводородов. Эта смесь при озонировании с последующим восстановлением дала следующие продукты: гександиаль-1,6, циклопентанон, формальдегид и гексаналь-5-он. Какой изомер дибромциклогексана был взят для опыта? Опишите механизм реакции.

26. Смесь двух газообразных непредельных нециклических углеводородов при гидрировании образует только один углеводород. При пропускании 1,000 л (н. у.) этой смеси через раствор $HgSO_4$ в 50 %-ной H_2SO_4 смесь полностью поглощается и образуется 3,241 г смеси одного спирта и двух карбонильных соединений. Определите качественный и количественный состав смеси, напишите уравнения реакций.

27. Для получения практически чистого вещества состава $C_6H_{10}O$ используется следующая методика: в одногорлую круглодонную колбу помещается ацетон, в колбу вставляется насадка с BaO, а в насадку сверху — обратный холодильник. Ацетон доводят до кипения, и постепенно, в течение 5–7 часов работы установки, образуется с высоким выходом вещество $C_6H_{10}O$.

1. Предложите структурную формулу $C_6H_{10}O$.
2. В какое вещество превращается BaO во время процесса?
3. Зачем в данной установке нужна обводная трубка?

4. В каком месте установки происходит собственно химическая реакция: в колбе, в обратном холодильнике, в патроне с BaO или в обводной трубке?
5. Объясните, почему выход $C_6H_{10}O$ значительно уменьшается, если оксид бария добавить непосредственно в колбу с ацетоном, а кипячение проводить без насадки.

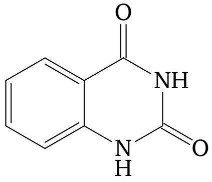
28. Действие спиртовой щёлочи на галогеналкан приводит к образованию алкена, плотность паров которого в 2,93 раза меньше плотности паров исходного галогеналкана. Определите галогеналкан.

29. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующей схеме: **А** → **Б** → анилин → **В** → **А**.

Одна стрелка обозначает одну реакцию. Разные буквы — разные вещества, одинаковые буквы — одинаковые вещества.

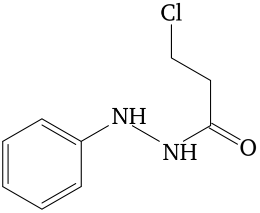
Ответы и указания

1. Происходит нуклеофильная атака амидным азотом по промежуточно образующемуся изоцианату.

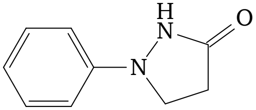


В случае диамида 3,4-пиридиндикарбоновой кислоты возможно образование двух изомерных продуктов.

2. **X** — $PhN_2^+Cl^-$, **Y** — $PhN_2H_4^+Cl^-$, **Z** — $PhNHNH_2$.



Z1

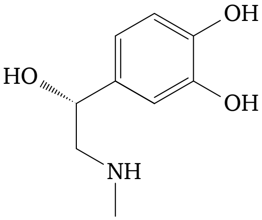


Фенидон

3. Каждая из вводимых метильных групп может оказаться внутри или снаружи макроцикла, что в итоге приводит к трём соединениям: in–in; in–out; out–out.

4. *Указание*: **А** — хлоропрен.

5. В результате реакции образуется полимер, застывание которого обусловлено образованием водородных связей.
6. **X** — пирокатехин, **Y** — *o*-бензохинон, **Z** — 2,2’-бис(*o*-бензохинон).
7. Спирт **Б** — $CH_3(CH_2)_{17}CH(OH)CH_3$,
кислота **А** — $HOOC(CH_2)_{42}CH{=}CH(CH_2)_{42}COOH$.
8. **X** — HN_3.
9. **X** — циклогексан.
10. Малеиновая и фумаровая кислоты.
11. 1) MeOH, H^+; 2) $LiAlH_4$; 3) $SOCl_2$; 4) NaCN; 5) HCl, *t*.
12. **K** — 1,2,3,4-бензолтетракарбоновая или 1,2,4,5-бензолтетракарбоновая кислота.
13. Конденсация с уксусным ангидридом в условиях реакции Перкина приводит к кумарину.
14. Получается эпинефрин (адреналин):



15. **A** — крахмал.
16. **X** — 1,1,1-тривинилметан ($CH(CH{=}CH_2)_3$).
17. $(CH_2)_{99}$.
18. **X** — тозилхлорид *n*-CH_3PhSO_2Cl.
19. 0,02 моль формальдегида и 0,004 моль бензофенона.
20. **X** — метилфениловый эфир, **Y** — 4-метоксиацетофенон (применяется как ароматизатор).
21. $C_2H_4 \to C_4H_8$(циклобутан)$\to C_4H_8$(бутен-2)$\to C_4H_7Cl$(1-хлорбутен-2)$\to$
$\to C_4H_8O$(смесь бут-2-енола-1 и бут-1-енола-3)$\to$
$\to C_4H_6O$(смесь кротонового альдегида и метилвинилкетона).
22. Анилинсульфокислоты. **X** — H_2SO_4, **C** — $[NH_3OH]^+HSO_4$.
23. **A** — гексахлорацетон, **C** — $CHCl_3$, **D** — CCl_3COONa, **E** — Na_2CO_3.
24. Инден.
25. 1,3-дибромциклогексан.
26. 0,3 л бутена-2 и 0,7 л бутина-1.
27. $(CH_3)_2C{=}CHCOCH_3$.
28. Бромпропан.
29. **A** — бензол, **Б** — нитроанилин, **B** — фенилдиазоний хлорид.

Органическая химия, уровень 2

Задачи

1. Вещество **X** ($\omega(C) = 38{,}71\,\%$), очень похожее на бензол по физическим свойствам — $T_{кип} = 80{,}5\,°C$, $T_{пл} = 5{,}5\,°C$, — может быть получено из бензола в две стадии. Сгорание этого вещества в расчётном количестве кислорода приводит к газовой смеси с плотностью по водороду 27,5. Вещество **X** окисляется концентрированной HNO_3 в **Y** ($\omega(C) = 40{,}0\,\%$). Сгорание **Y** в расчётном количестве кислорода приводит к газовой смеси того же качественного, но иного количественного состава с плотностью по водороду 25,67. Найдите вещества и предложите способ получения **X** из бензола.

2. Продуктами гидролиза кардиолипина являются фосфорная кислота, глицерин и линолевая кислота ($C_{17}H_{31}COOH$) в мольном соотношении 2 : 3 : 4. Молекула кардиолипина содержит одну свободную спиртовую группу OH.

1. Рассчитайте брутто-формулу кардиолипина.
2. Сколько кислотных групп содержит его молекула?
3. Какова его наиболее вероятная структура с точки зрения биосинтеза?
4. Проанализируйте его структуру с точки зрения оптической изомерии. Какие диастереомеры он образует?

3. Действие на два различных крезола (метилфенола) щелочным раствором персульфата калия приводит к одному и тому же продукту. Третий изомер реагирует труднее и даёт с невысоким выходом другой продукт. Напишите уравнения описанных реакций. Приведите структуры двух различных диметилфенолов, которые в указанных условиях также с высокими выходами дадут один и тот же продукт.

4. При жёстком окислении кетона **X** получены равные количества следующих алифатических кислот: CH_3COOH, C_2H_5COOH, $C_5H_{11}COOH$ (структура неизвестна). Определите кетон.

5. Расшифруйте схему:

$$\mathbf{A} \xrightarrow[-\text{HBr}]{\text{Br}_2} \mathbf{B} \xrightarrow[-\text{HBr}]{\mathbf{A}} \mathbf{C} \xrightarrow[-\mathbf{X}]{} \mathbf{D} \xrightarrow[\text{KMnO}_4]{[\text{O}]} \mathbf{E} \xrightarrow[-\mathbf{Y}]{h\nu} \text{C}_2\text{H}_6; \qquad \mathbf{C} + \text{Br}_2 \rightarrow \mathbf{B}.$$

Здесь **X** — простое вещество, **Y** — его оксид.

6. Два газа **А** ($D(H_2) = 27$) и **Б** ($D(H_2) = 14$) реагируют с образованием легкокипящего вещества **В** ($D(H_2) = 34$) в качестве единственного продукта. Вещество **В** реагирует с газом **Г** ($D(H_2) = 14$) с образованием вещества **Д** ($D(H_2) = 48$). Мягкое окисление вещества **Д** приводит к его глубокой деструкции с образованием трёх веществ **Д1**, **Д2**, **Д3**. Вещество **Д1** под действием концентрированной серной кислоты даёт легокипящее вещество **Д4** ($D(H_2) = 36$). Нагревание **Д2** в кислой среде даёт **Г**, а реакция **Д2** и **Д3** в кислой среде используется в аналитической химии для обнаружения **Д3**. Определите все неизвестные вещества.

7. Проводилось исследование термического разложения вещества $C_9H_{12}O_2$ в высококипящем инертном растворителе. В продуктах были обнаружены: бензол, метилацетат, метилформиат, диметилкарбонат, кетон C_7H_6O и небольшие количества метанола и метана. Определите строение исходного соединения и предложите механизм реакции.

8. Дана цепочка превращений:

$$C_6H_4O_2 \rightarrow C_6H_{12}O_2 \rightarrow C_6H_8O_2 \rightarrow C_6H_{10}O_2 \rightarrow C_6H_8Cl_2 \rightarrow C_6H_8 \rightarrow C_6H_{10}$$

(конечный продукт C_6H_{10} не обесцвечивает бромную воду, два монохлорпроизводных). Расшифруйте цепочку.

9. Полиэфир, полученный из адипиновой кислоты и этиленгликоля, массой 10 кг при нагревании в присутствии толуолсульфокислоты как катализатора выделяет 32,43 г воды, при этом средняя молекулярная масса полиэфира увеличивается в три раза. Рассчитайте среднюю молекулярную массу полученного полиэфира.

10. Расшифруйте следующую цепочку:

$$\mathbf{X} \xrightarrow{H_2} \mathbf{Y}\downarrow \xrightarrow{\text{NaOH}} \mathbf{Z}\uparrow \xrightarrow{\mathbf{X}} \mathbf{W} \xrightarrow{H_2O} C_2H_6N_2O \xrightarrow{\text{HNO}_2} C_2H_5N_3O_2$$

$$C_2H_5N_3O_2 \xrightarrow{\text{NaOH}} \mathbf{L}\uparrow \xrightarrow{\mathbf{X}} \mathbf{M} \xrightarrow{H_2O} C_2H_6NO_2Cl.$$

Известно, что **X** — газ. Продукты гидрирования газообразны, но при охлаждении целиком превращаются в твёрдое вещество **Y**.

11. Три изомерных сложных эфира **А**, **Б**, **В** при гидрировании (H_2, Pd) дают один и тот же сложный эфир **X**. При омылении этих эфиров **А**, **Б**, **В** получаются различные продукты — всего шесть разных веществ. На омыление эфира **В** идёт в два раза больше щёлочи, чем на равные количества эфиров **А** или **Б**. О каких эфирах идёт речь, если известно, что молекулярная масса эфиров **А**, **Б**, **В** меньше 100? Приведите способ синтеза эфира **В**.

12. Два углеводорода **А** и **Б** состава C_6H_{12} при гидрировании дают один и тот же алкан C_6H_{14}. Среди монохлорпроизводных углеводорода **А** нет оптически активных веществ. Среди монохлорпроизводных алкана C_6H_{14} две пары энантиомеров. Среди монохлорпроизводных углеводорода **Б** также два оптически активных вещества. Найдите все вещества.

13. Препарат клофелин является солянокислой солью и имеет состав $C_9H_{10}N_3Cl_3$. Длительное кипячение клофелина с раствором HCl приводит к выделению углекислого газа и образованию солянокислых солей двух оснований, причём они имеют состав $C_6H_6NCl_3$ и $C_2H_{10}N_2Cl_2$. Основание, которое образует первую соль, может быть получено из анилина следующим образом:

$$C_6H_5NH_2 + H_2SO_4(\text{конц.}) \xrightarrow{t} \ldots + Cl_2 \rightarrow \ldots + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4,\,100\,^\circ C} C_6H_3Cl_2NH_2.$$

Предложите структуру клофелина и способ синтеза исходя из полученных при гидролизе солей. Сравните силу основания клофелина с аммиаком, анилином.

14. Хлорирование димера кетена приводит к нециклическому продукту состава $C_4H_4Cl_2O_2$, гидролиз которого сопровождается выделением газа и образованием слезоточивого вещества. Напишите уравнения реакций.

15. Вещество **А** массой 1,00 г, являющееся кислотой, выделяет из избытка гидрокарбоната натрия 69,56 мл (н. у.) CO_2. С другой стороны, 1,00 г вещества **А** может прореагировать с 0,994 г NaOH. Если полученный щелочной раствор подкислить, то из него можно извлечь экстракцией 1,056 г кислоты **Б**, которая из избытка гидрокарбоната натрия выделяет 139,12 мл (н. у.) CO_2. Оба вещества **А** и **Б** имеются в природе — в коре, плодах и листьях некоторых растений. Найдите вещества.

16. Два изомерных углеводорода, не обесцвечивающие бромную воду и имеющие брутто-формулу CH_2, образуют только по одному монохлорпроизводному. Один из них образует шесть, а другой — семь дихлорпроизводных (без учёта оптических изомеров). Найдите углеводороды.

17. Соединение **X** ($C_{13}H_{22}O$) может быть получено из **A** следующим образом:

A + H_2 → **B**;

B + $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ → **C**;

A + $CHCl_3$ + NaOH → **D1**;

D1 + HCl → **D**;

D + **C**(изб.) $\xrightarrow{NEt_3}$ **E**($C_{13}H_{14}O_2$);

E + H_2 → **F**($C_{13}H_{24}O_2$);

F $\xrightarrow{t,\ H_2SO_4}$ **X**.

Расшифруйте всю цепочку.

18. Кетон **А** ($\omega(C) = 49{,}8\,\%$) при нагревании в пиридине образует другой кетон **Б** ($\omega(C) = 71{,}43\,\%$). Этот кетон при гидрировании даёт смесь изомерных спиртов ($\omega(C) = 68{,}18\,\%$). Найдите все вещества и напишите уравнения реакций.

19. Углеводород, состав которого отвечает простейшей формуле C_6H_5, легко дегидрируется под действием различных реагентов в углеводород с простейшей формулой C_3H_2. Этот углеводород легко полимеризуется и легко вступает в реакцию с бутадиеном. После ароматизации полученного продукта образуется углеводород **X**, который присутствует в каменноугольной смоле в количестве около 1 % и может быть получен встречным синтезом исходя из 1-иоднафталина и *орто*-бромнитробензола в три стадии. Найдите углеводород и приведите его способ синтеза.

20. Одноосновная органическая кислота **X** — легкоплавкое вещество, которое легко даёт следующие производные: с P_2O_5 — ангидрид **X1**, с $SOCl_2$ — хлорангидрид **X2**. Несколько странно эта кислота реагирует с KOH при сплавлении — реакция сопровождается выделением водорода и образованием смеси неорганических солей. При подкислении полученной смеси соляной кислотой происходит выделение газов, а в растворе не остаётся ничего, кроме хлорида щелочного металла. Известно, что плотность по водороду выделяющихся газов равна 27, а все описанные органические вещества нашли достаточно широкое применение в органическом синтезе. Найдите все вещества и напишите уравнения реакций.

21. Углеводород **Y** получают в промышленности в две стадии из бутадиена через промежуточное получение углеводорода **Y1** и используют в дальнейшем для производства полиамидных волокон. Однако для органического синтеза более интересен именно углеводород **Y1**. Он оптически неактивен, но в принципе может существовать в виде

четырёх *цис-транс*-изомеров, хотя на практике получены только два из них. Скелетные изомеры углеводорода **Y1** получаются его нагреванием с хлоридом алюминия, причём реакция приводит к сложной смеси ароматических углеводородов ряда бензола. Углеводород **Y** в этих условиях также изомеризуется, но эта реакция не приводит к ароматизации. О каких реакциях идёт речь? Почему полиамидные волокна, получаемые из **Y**, более ценны по сравнению с капроном, несмотря на их относительно высокую стоимость?

22. Вещество **А** с массовой долей углерода 61,02 % является продуктом окисления этилового спирта в специфических условиях. Ещё два продукта окисления этилового спирта в других, но тоже специфических условиях — **Б** и **В** — содержат 53,33 % и 38,71 % углерода соответственно. Одно из этих веществ в определённых условиях реагирует с **А**, давая синтетически интересное вещество **Г** с массовой долей углерода 59,26 %. Найдите вещества и напишите уравнения.

23. Гидратроповый альдегид — душистое вещество, молекулярная масса которого равна 134; это бесцветная жидкость с сильным запахом, напоминающим запах гиацинта; она растворима в этаноле, но нерастворима в воде. В промышленности её получают конденсацией метилфенилкетона с этиловым эфиром монохлоруксусной кислоты в присутствии щелочных реагентов и последующим кислотным гидролизом образующегося соединения (**I**). Соединение **I** называют также «альдегидом земляники», или «альдегидом 16» (молекулярная масса 206), это бесцветная жидкость с запахом земляники. Приведите уравнения и механизмы реакций получения указанных веществ. Гидратроповый альдегид — вещество, запах которого практически идентичен природному. Альдегид земляники лишь напоминает запах природного продукта, и запах вещества в значительной степени зависит от параметров перегонки при его очистке. Объясните этот факт.

24. Транквилизатор мебикар подвергается глубокой деструкции в условиях солянокислого гидролиза. При этом образуются углекислый газ, солянокислый метиламмоний и глиоксаль. Брутто-формула мебикара $C_8H_{14}N_4O_2$. Предложите его структуру и способ синтеза исходя из продуктов гидролиза. Известно, что мебикар не обладает осно́вными свойствами.

25. Органическую кислоту массой 1,00 г растворили в растворе гидроксида натрия, взятом в избытке. Действие иода на этот раствор привело к выпадению 4,38 г осадка. Фильтрат нейтрализовали рас-

твором аммиака и обработали нитратом серебра. Получили 12,85 г осадка. Фильтрат обработали раствором нитрата бария и получили 2,50 г осадка. Определите кислоту и напишите уравнения реакций.

26. Реакция циклогексена с ацетилхлоридом в сероуглероде приводит к тетрагидроацетофенону. При замене сероуглерода на другие растворители возникают осложнения. В циклогексане образуется $C_8H_{14}O$, в бензоле — $C_{14}H_{18}O$. Тот же тетрагидроацетофенон может быть получен из циклогексанона в две стадии с использованием на одной из них ацетилена. Определите продукты и приведите механизмы превращений.

27. Известно, что алкилирование гидразина трудно контролировать и оно в основном приводит к несимметричным продуктам. Недавно был предложен оригинальный способ получения симметричного диметилгидразина. Гидразин (в виде гидрохлорида) вводят в реакцию с ацетилацетоном, продукт подвергают метилированию хлорметаном в присутствии соды, а при сплавлении полученного продукта со щёлочью отгоняется симметричный диметилгидразин. Какие химические превращения здесь описаны?

28. Газ **X** пропустили через бутиловый спирт в присутствии каталитического количества HCl. Спустя некоторое время жидкость расслоилась. При перегонке нижнего слоя был выделен продукт с 51,9 % углерода по массе (летучая жидкость). При упаривании верхнего слоя остался кристаллический продукт с 51,3 % углерода по массе. Найдите газ и продукты реакции.

29. При реакции ацетона, метиламина и вещества **X** был получен продукт состава $C_8H_{13}NO$, содержащий только одну метильную группу (по данным ПМР). Исходные вещества реагировали в соотношении 1 : 1 : 1. Напишите уравнение реакции.

30. Рассматривается синтез *цис-транс*-изомеров вещества **X** с массовой долей брома 43,72 % из альдегида **Y**. Один из изомеров получается последовательной обработкой альдегида **Y** уксусным ангидридом, бромной водой и твёрдым карбонатом натрия при нагревании, а второй — обработкой альдегида **Y** ацетофеноном в присутствии щёлочи, бромной водой и твёрдым гидроксидом натрия при нагревании. Найдите вещества и опишите механизмы реакций.

31. Промышленный синтез вещества, используемого в медицинских целях, следующий (указаны брутто-формулы):

1) $C_4H_{10}O + [O] \rightarrow C_4H_8O$;
   $C_4H_8O + CH_2O \rightarrow C_5H_{10}O_2$;
   $C_5H_{10}O_2 + HCN \rightarrow C_6H_{11}NO_2$;

$$C_6H_{11}NO_2 + H_2O \xrightarrow{CaCl_2} C_6H_{10}O_3;$$
$$C_6H_{10}O_3 + H_2O \xrightarrow{HCl} C_6H_{12}O_4;$$

2) $C_3H_3N + NH_3 \rightarrow C_3H_6N_2;$

$$C_3H_6N_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} C_3H_7NO_2.$$

Продукты первой и второй цепочек реагируют между собой в присутствии CaO с образованием $C_{18}H_{32}N_2O_{10}Ca$, который и является целевым веществом. Найдите структуру и укажите тривиальные названия целевого продукта и ключевых промежуточных веществ.

32. Один из изомеров диметилпиридина может быть получен по следующей схеме:

C_3H_6O (**X**) $+ C_2H_7N + CH_2O \rightarrow C_6H_{13}NO$ (количественно);

$$C_6H_{13}NO \xrightarrow{t} C_4H_6O;$$
$$C_4H_6O + \mathbf{X} \rightarrow C_7H_{12}O_2;$$

$C_7H_{12}O_2 + NH_3 \rightarrow \ldots + CuO \xrightarrow{t}$ диметилпиридин.

Напишите превращения.

33. Из антрацена в две стадии синтезируйте углеводород с тем же числом атомов углерода, образующий только два монохлорпроизводных.

34. Известно, что при реакции гександиона-2,5 с метиламином образуется триметилпиррол. Однако реакция может идти и по-иному. Если взять большой избыток дикетона, то образуется $C_{12}H_{15}N$. Напишите уравнение реакции, если известно, что продукт легко димеризуется при стоянии.

35. Легкокипящее органическое вещество **X** энергично реагирует с водой. Полученный раствор даёт реакцию серебряного зеркала и реагирует с гидрокарбонатом натрия. Вещество **X** гидрируется в две стадии, образуя последовательно вещества **X1** и **X2**. Вещество **X1** также легко реагирует с водой; получающийся при этом продукт — жидкость, ограниченно растворимая в воде, не реагирующая с гидрокарбонатом, но реагирующая с гидроксидом натрия. Вещество **X2** не реагирует с водой, но в ней ограниченно растворяется. Найдите вещества, если известно, что масса вещества **X2** составляет 1,088 от массы взятого на гидрирование вещества **X**.

36. Медная соль органической кислоты была подвергнута электролизу в растворе. При этом на катоде выделилось 0,64 г меди, а на аноде — 672 мл (н. у.) смеси газов, при пропускании которой через бромную воду было получено 3,6 г тяжёлой жидкости, нерастворимой в воде. При окислении такого же количества медной соли кислым раствором $KMnO_4$ образуется 224 мл углекислого газа. Найдите кислоту.

37. Кислоту **X** состава $C_6H_8O_2$, содержащуюся в плодах рябины, синтезируют по следующей схеме: $C_2H_4O \rightarrow C_4H_6O \rightarrow C_6H_8O_2 \rightarrow$ **X** (последняя реакция — термическая изомеризация в присутствии кислот Льюиса). Эта кислота биохимически (и по тривиальному названию) связана с другим веществом, присутствующим в соке рябины в большой концентрации. О каких веществах идёт речь?

38. При восстановлении *мета*-динитробензола сульфидом натрия в присутствии соляной кислоты получается один из изомеров тетрааминобифенила. Напишите механизм реакции.

39. Весьма реакционноспособный твёрдый углеводород **X**, состав которого отвечает формуле C_6H_5 (далее в этой задаче приведены простейшие формулы веществ), в газовой фазе окисляется кислородом сначала до вещества **X1** с простейшей формулой C_3H_2, затем до вещества **X2** с формулой C_6H_3O и наконец до вещества **X3** с формулой C_4H_2O. Это последнее вещество является исходным веществом для синтеза промышленно важного вещества **Y** с формулой $C_{12}H_4O_3$. Синтез вещества **Y** проводят следующим образом: **X3** в растворе в бензоле насыщают аммиаком, затем упаривают досуха и остаток обрабатывают гипохлоритом натрия. Полученный раствор подкисляют, осадок фильтруют и выдерживают при 200 °C, получая **Y**. Найдите все вещества.

40. Монохлорпроизводное углеводорода **X** (вещество **Y**) реагирует с самим **X**, взятым в избытке, образуя практически исключительно углеводород **A**, имеющий состав, отвечающий простейшей формуле CH. Его жёсткое гидрирование даёт смесь углеводородов, отвечающую простейшей формуле CH_2, разгоняющуюся при ректификации на три фракции, кипящие в интервале 80–130 °C при нормальном давлении, две из которых представляют индивидуальные вещества, а самая высококипящая — смесь двух близкокипящих и трудноразделяемых изомеров. Жёсткое гидрирование как **X**, так и **Y** приводит к тому же углеводороду, что и средняя фракция, образующаяся при гидрировании углеводорода **A**. Найдите углеводороды.

41. Бромирование-дегидробромирование кумарина с последующим подкислением приводит к выпадению вещества состава $C_9H_6O_3$. Приведите механизм процессов.

42. Промышленный синтез вещества **X** проводят пропусканием смеси пропилена, сернистого газа и аммиака в соотношении 3 : 4 : 3 над оксидом алюминия при 200 °C. Другими продуктами реакции являются вода и сероводород. Найдите целевой продукт.

43. Двухосновную кислоту **X** ($\omega(C) = 42{,}1\,\%$) впервые синтезировали из газа **A** ($\omega(C) = 20{,}6\,\%$). Нагревание **A** с цинковым порошком

даёт газ **Б** (ω(C) = 29,63 %), его щелочной гидролиз с последующим подкислением приводит к **X**. Напишите реакции.

44. Необычно реагирует трифенилметилфенилкетон с фенилмагнийбромидом. ПМР продукта (после гидролиза) содержит 20 протонов в области 7–7,8 м. д., 4 протона в области 5,5–6 м. д. и 2 протона в области 3,6–4 м. д. Продукт легко окисляется кислородом воздуха. Каково его строение?

45. Расплав соли **X** количественно восстанавливает нитробензол в анилин. Подкисление полученной реакционной массы чёрного цвета приводит к выпадению серого осадка массой 12 г, а подщелачивание фильтрата приводит к образованию анилина массой 2,92 г. Соль **X** содержит 13,71 % натрия и может быть получена реакцией натрия с серым осадком с последующей кристаллизацией из воды. Найдите вещество **X**.

46. Обесцвечивающий бромную воду углеводород **X** синтезируют, нагревая смесь кислоты **K** и альдегида **A** в пиридине. Эти альдегид и кислота могут быть получены из одного и того же соединения состава C_xH_xCl. Альдегид получается из этого соединения окислением его водным диметилсульфоксидом, кислота — обработкой цианистым натрием с последующим гидролизом. Дегидрирование **X** над платиновым катализатором приводит к углеводороду состава C_nH_{2n-18}. Найдите углеводород и напишите уравнения реакций.

47. В задаче идёт речь о реакции, проведение и расшифровка механизма которой позволили навсегда закрыть вопрос о возможности синтеза одного весьма интересного простого вещества, получение которого совершило бы переворот в некоторых областях химии и техники. Синтез был выполнен следующим образом. *Орто*-нитроанилин диазотировали в присутствии избытка соляной кислоты. Образовавшийся раствор восстановили оловом. Полученную таким образом органическую соль выделили и вновь диазотировали избытком азотистой кислоты в водном растворе, но уже в ампуле ЭПР-спектрометра. Продуктом реакции оказался фенол, но ЭПР-спектр оказался весьма информативен и позволил сделать важные выводы. Какие?

48. Дибромирование некоторого кетона в уксусной кислоте с последующей обработкой продукта аммиаком даёт амид α-этилпентеновой кислоты. Найдите кетон. Какой продукт должен получиться по этой методике: а) из циклогексанона, б) из пинакона?

49. Простое вещество **X** и соль **Y** взаимодействуют друг с другом, причём продукт реакции определяется порядком смешения реагентов. При добавлении **X** к **Y** образуется легкокипящая жидкость **A** с массовой

долей углерода 48,65 %. При добавлении **Y** к **X** образуется легкокипящая жидкость **Б** с массовой долей углерода 8,45 %. Найдите вещества.

50. Циклооктанол окисляется тетраацетатом свинца, полученный продукт даёт перекись при реакции с кислородом. Перекись обрабатывают концентрированной серной кислотой и затем гидролизуют разбавленной кислотой. Получают 6,8-дигидроксиоктановую кислоту. Напишите всю цепочку. Пройдёт ли аналогичный синтез с циклогексанолом, циклогептанолом?

51. *Транс*-стильбен и *цис*-стильбен при реакции с иодом при нагревании дают фенантрен приблизительно с одинаковой скоростью. Предложите механизм реакции и сравните скорости отдельных стадий.

52. Органический реагент **X**, нашедший в последнее время важное применение в органическом синтезе, получается действием газа **Y** на углеводород с простейшей формулой C_2H_3 и содержит 80 % углерода по массе. Этот реагент устойчив на воздухе, но окисляется перекисью водорода в диол, содержащий 66,67 % углерода. Найдите реагент **X**. Получите с его помощью изобутанол из изобутилена.

53. Соединение **X** реагирует с бромцианом с образованием бензилбромида и соединения **Y**. Это соединение при исчерпывающем гидрировании даёт смесь метиламина и диметиламина. Найдите **X**.

54. При реакции 2 моль пропаргилхлорида с 1 моль метилмагнийиодида выделяется метан и образуется монохлорпроизводное углеводорода (вещество **X**) с ПМР 4,1 м. д.; 5,0 м. д.; 5,45 м. д. — синглеты интенсивности 2 : 2 : 1. Действие третбутилата калия в третбутаноле приводит к углеводороду **Y** с ПМР 4,53 м. д. — синглет. Найдите вещества и предложите механизмы реакций.

55. Реакция кетена с этанолом гладко приводит к этилацетату, однако реакция кетена с *трет*-бутанолом на холоде в значительной степени приводит к побочному продукту. Попытка перегонки этого вещества приводит к его разложению на изобутилен, углекислый газ и ацетон. Напишите уравнение реакции. Почему реакция с *трет*-бутанолом благоприятствует побочному процессу?

56. Фуран присоединяет диметиловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты. Продукт присоединения подвергается перегруппировке в кислой среде в соединение бензольного ряда. Частичное гидрирование этого продукта присоединения с последующим пиролизом приводит к другому фурановому соединению. Напишите уравнения реакций.

57. Аденин можно получить пентамеризацией HCN в крепком водном аммиаке. Известно, что одним из промежуточных продуктов является тример. Предложите весь механизм.

58. Действие на 10,3 г дигидрата ацетата хрома(II) избытка соединения состава C_7H_5N приводит к выпадению осадка массой 11,2 г (количественно), содержащего 7,76 % хрома. Напишите уравнение реакции. Какова структура веществ?

59. Нагревание 1-аминобензотриазола с тетраацетатом свинца и веществом **X** в бензольном растворе приводит к бинарному соединению, содержащему 99,5 % по массе элемента **A**. Напишите уравнение реакции.

60. Вещество **A** можно получить как побочный продукт при пропускании электрического разряда через смесь аммиака и метана на графитовых электродах. Это вещество обнаружено спектральными методами в космическом пространстве. Вещество **A** подвергается кислотному гидролизу с образованием биологически важного вещества. Известно, что **A** содержит 70,59 % углерода. Найдите **A**.

61. Известно, что спиртовой раствор щёлочи практически не действует на вещество **A** состава $C_{14}H_{11}N$, но щелочной раствор перекиси водорода в присутствии спирта переводит **A** в вещество **Б** состава $C_{14}H_{13}NO$. Хлорирование **A** в щелочной среде даёт $C_{14}H_{10}NCl$ (**В**), а хлорирование **Б** в тех же условиях — $C_{13}H_{13}N$ (**Г**). Из всех указанных веществ последнее — наиболее сильное основание. Найдите вещества.

62. Гидролиз соединения **A** и аммонолиз соединения **Б** приводят к одному и тому же веществу **В**. Вещества **A** и **Б** — высокореакционноспособные легкокипящие жидкости, простейшие представители своих классов соединений. Вещества **A** и **В** при добавлении к осадку гидроксида меди растворяют его. Вещества **A** и **Б** реагируют между собой с образованием вещества **Г**, аммонолиз которого проходит однозачно и приводит к **ГА**, а гидролиз идёт также однозначно и приводит к **ГГ**. Разложение вещества **В** проходит при температуре около 350 °C на катализаторе и приводит к **A**. Ацилирование вещества **A** хлорангидридами идёт в две стадии. Сначала образуется неустойчивый продукт ацилирования **A1**, который постепенно претерпевает перегруппировку в стабильный продукт **A2**. Вещества **ГА** и **ГГ** не изомеры, но массовые доли углерода в них близки: 48,95 % и 48,63 %. Найдите вещества и напишите уравнения реакций.

63. Расшифруйте цепочку:

$\mathbf{A} + \mathbf{B} \rightarrow \mathbf{C}$;

$\mathbf{C} + NaOH \rightarrow \mathbf{D} + NaCl + H_2O$;

$\mathbf{D} + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow C_6H_5COOH + \mathbf{E}$;

$\mathbf{E} + NaOH \rightarrow \mathbf{B}$.

При обычных условиях **A** и **D** — жидкости, **B** — газ, **C**, **E** — твёрдые вещества. Найдите вещества. Буквами обозначены органические продукты реакций.

64. Иодоформная реакция, проведённая с раствором, содержащим 3,00 г соединения **X**, дала 10,55 г иодоформа. Обработка хлоридом бария раствора, полученного после отделения иодоформа, дала ещё 7,15 г осадка. Найдите исходное вещество.

65. Углеводород **X** (простейшая формула CH), обладающий ароматическими свойствами, вступает в реакции электрофильного замещения — сульфирование, нитрование. ПМР этого соединения состоит из двух синглетов при +9 м. д. и при −3 м. д. (соотношение интенсивностей 2 : 1). Синтез этого углеводорода состоит в следующем. Углеводород **Y** с простейшей формулой CH (ПМР: 2,2 м. д. — триплет, 2,4 м. д. — квинтет 2 : 1) реагирует с ацетатом меди(II) в пиридине с образованием углеводорода **Z** (простейшая формула C_3H_2, ПМР: 2,2 м. д. — синглет). Углеводород **Z** под действием *трет*-бутилата калия изомеризуется в углеводород **W** (ПМР: дублеты 5,6 м. д. и 6,7 м. д. 1 : 1), который при мягком гидрировании на палладии на угле даёт **X**. Найдите углеводороды и объясните ПМР углеводорода **X** с точки зрения строения его молекулы.

66. Органическое монофункциональное соединение **А** реагирует с бромной водой с образованием осадка **Б**. В спиртовом растворе соединение **А** восстанавливается литием в соединение **В**, также реагирующее с бромной водой с образованием вещества **Г** (массовая доля брома 68,96 %), которое под действием водной щёлочи при нагревании с последующим подкислением даёт **Б**. Известно, что 1,0 г соединения **А** обесцвечивает 111 г 2 %-ной бромной воды с образованием 2,1 г осадка **Б**, а после восстановления соединение **В** обесцвечивает бромной воды в 1,5 раза больше. Найдите вещества, объясните направление восстановления.

67. Органическое вещество **X** (1 моль) при реакции с 2 моль иодида натрия образует 2 моль бензоата натрия. Реакция **X** с 2 моль гидроксида натрия быстро даёт только 1 моль бензоата натрия, а затем устанавливается химическое равновесие, в результате которого количество бензоата натрия увеличивается примерно до 1,1 моль. Кипячение полученного раствора приводит к получению второго моля бензоата натрия. Упаривание полученного раствора приводит к чистому бензоату натрия. Найдите вещество.

68. Интенсивное перемешивание бензола с водным раствором, содержащим перекись водорода, хлорид меди(II) и хлорид гидроксил-

амина, приводит к тому, что бензольный слой окрашивается в зелёный цвет. Аккуратное упаривание бензольного слоя и перекристаллизация остатка приводит к получению вещества состава $C_{12}H_8N_2O_4Cu$. Определите структуру продукта.

69. При гидролизе нуклеотидов **А** и **Б** образуется только один нуклеотид **В** и нуклеозид **Н**. Массовые доли азота: в **А** — 6,97 %, в **Б** — 9,21 %, в **В** — 8,70 %, в **Н** — 11,57 %. Найдите и назовите нуклеотиды и нуклеозид.

70. Углеводород **X** с массовой долей углерода 94,38 % при реакции с гидридом натрия в ДМСО образует углеводород **Y** с массовой долей углерода 93,20 %. При нагревании в отсутствие растворителей **Y** вступает в реакцию присоединения с **X** с образованием углеводорода **Z**, который под действием даже слабых окислителей легко ароматизируется в **Z1** с массовой долей углерода 94,24 %. Найдите углеводороды и предложите механизм первой реакции.

71. Дана цепочка превращений:

$$C_5H_{12} + 9Cl_2 \xrightarrow{t} \mathbf{X};$$

$$\mathbf{X} \xrightarrow{h\nu} \text{димер} \xrightarrow{h\nu} C_9Cl_{10} \xrightarrow{h\nu} C_8Cl_8.$$

Расшифруйте структуры.

72. Известен только один метод синтеза гексаизопропилбензола. Какой и почему?

73. Исходя из альдегида **X** и не используя других органических веществ, в две стадии получите:

а) 1-фенил-3-аминопропанол-1;

б) 1-фенил-1,3-диаминопропан.

74. Соединение **X** (твёрдое, без запаха) при окислении щелочным раствором перманганата образует аммиак и 2 моль на 1 моль аммиака кислоты **К**. Окисление соединения **X** кислым раствором перманганата приводит к выделению 2 моль углекислого газа и образованию 2 моль бензойной кислоты. Найдите вещество **X**.

75. Пары циклогексена пропустили через нагретую до температуры красного каления железную трубку. После пропускания объём смеси увеличился на 10 %, а количество бромной воды на обесцвечивание продуктов реакции не изменилось по сравнению с количеством воды на обесцвечивание исходного циклогексена. Рассчитайте степень превращения циклогексена и состав продуктов на выходе.

76. Два органических вещества **А** и **Б** (оба выпускаются химической промышленностью миллионами тонн) реагируют между собой по-разному в зависимости от катализатора, но в любом случае это

реакции присоединения. Кислый катализатор приводит к промышленно важному продукту **М** (ω(C) = 55,814 %), используемому в качестве мономера. С другой стороны, в присутствии катализатора **К** образуется вещество **В**, причём молекулярные массы веществ **В** и **К** равны и вещества состоят из одних и тех же элементов. Известно, что $\omega_В$(C) = 49,315 %, $\omega_К$(C) = 65,753 %. В свою очередь, в промышленности реализован двухстадийный метод синтеза **Б** из **А**, причём при количественном выходе из 1,000 кг вещества **А** образуется 2,308 кг вещества **Б**. Найдите вещества.

77. Последовательное действие на бензол двух простых веществ с практически количественным выходом приводит к веществу **X**, которого образуется 1,62 г на 1,00 г бензола. Молекулярная масса вещества **X** равна 253. Известно, что **X** легко реагирует с водой и спиртами, причём взаимодействие с абсолютным этанолом приводит к продукту с молекулярной массой 272, а взаимодействие с водой даёт низкомолекулярный полимер. Найдите вещества.

78. Единственным органическим исходным веществом для синтеза трёхосновной кислоты **X**, которая является аналитическим реагентом, служит аллилбромид. Для выделения её из реакционной массы служит нерастворимая свинцовая соль, которая содержит 62,66 % свинца и не содержит кристаллизационной воды. Синтез из аллилбромида заключается в следующем: на аллилбромид действуют одним молем кислой калиевой соли кислоты **А**. Образовавшийся продукт бромируют одним молем брома и полученную бромированную кислоту обрабатывают двумя молями кислой калиевой соли кислоты **Б**, образованной тем же элементом, что и **А**. Раствор подкисляют уксусной кислотой и при действии раствора ацетата свинца получают нерастворимую свинцовую соль кислоты **X**. Найдите вещества. Объясните, почему для выделения кислоты используют именно свинцовые соли.

79. Белое, твёрдое, без запаха, хорошо растворимое в воде вещество **X**, не обесцвечивающее бромную воду и раствор перманганата, при температуре около 250 °C разлагается, образуя смесь паров веществ **А** и **Б** (1 : 1), плотность паров по водороду 32,75. Эта смесь при охлаждении образует белое, твёрдое, без запаха, хорошо растворимое в воде вещество **Y**, обесцвечивающее бромную воду и раствор перманганата, изомерное веществу **X**. Нагревание вещества **Y** приводит к его обратимому разложению при более низкой температуре на **А** и **Б**. Если нагревание **X** или **Y** проводить в присутствии избытка твёрдого гидроксида натрия, то образуется смесь газов **А** и **В** и паров воды

в соотношении 1 : 1 : 1 с плотностью по водороду 17,5. Охлаждение этой смеси приводит к конденсации паров воды и газа **А**, а газ **В** обесцвечивает бромную воду и перманганат. Если гидроксид натрия брать в виде водного раствора и проводить сначала упаривание, а потом разложение оставшегося твёрдого продукта, то в случае **X** никаких изменений в результатах опыта не происходит. Если же брать **Y**, то сначала отгоняется водный раствор **А**, а при нагревании остатка выделяется **В**. Найдите вещества (для **X** возможны два изомера положения, **Y** — единственное вещество).

80. Диметиловый или диэтиловый эфиры дикарбоновой кислоты **X** при реакции с ацетоном в щелочной среде дают один и тот же продукт состава $C_{11}H_8O_3$ (**A**). При реакции 1 моль любого диэфира с 2 моль метилмагнийбромида образуется продукт **Y**, который в растворе этилата натрия даёт **Z**. Если **A** обработать бромом в присутствии щёлочи, а полученный продукт ввести в реакцию с **Z**, то образуется $C_{19}H_{12}O_2$. Напишите реакции.

81. Вещества **А** и **Б** с равными молекулярными массами служат исходными в следующем синтезе:

$$\mathbf{А} + \mathbf{Б}(\text{изб.}) \xrightarrow{\text{катализатор — NaOH}} \mathbf{В};$$

$$\mathbf{В} + NaBH_4 \rightarrow \mathbf{Г};$$

$$\mathbf{Г} \xrightarrow{H_3PO_4,\, t} C_8H_{10} + H_2O.$$

Найдите вещества.

82. При сжигании 1,000 г органического вещества в кислороде было получено 0,698 г оксида ртути(II), 0,849 г углекислого газа и 0,174 г воды. При взаимодействии этого вещества с разбавленной серной кислотой были получены только сульфат ртути(II) и метилацетат. Какое это вещество?

83. При пропускании HCl (газ) через широко применяемое в промышленности вещество **X** можно получить пять различных продуктов: вещества **A** и **B** ($\omega(Cl) = 32{,}13\,\%$), вещества **C** и **D** ($\omega(Cl) = 55{,}04\,\%$) и вещество **E** ($\omega(Cl) = 72{,}20\,\%$). При обработке водной щёлочью как вещества **A**, так и вещества **B** получается одно и то же вещество **F**, не содержащее хлора, а при обработке как вещества **C**, так и вещества **D** водной щёлочью получается одно и то же вещество **G**, содержащее 38,38 % хлора. При обработке вещества **F** хлоридом фосфора(III) в среде основания образуется **G**, а при кипячении вещества **G** в воде в присутствии каталитических количеств кислоты образуется **A**. При пропускании HCl через **B** получается только **D** и небольшая примесь **E**, причём совсем не образуется **C**. Какие вещества обозначены буквами?

84. Нагревание дифенилацетилена с хлоридом алюминия приводит к получению другого, изомерного ему углеводорода, не обесцвечивающего бромную воду, но очень легко присоединяющего молекулу водорода. Напишите уравнения реакций.

85. Органическое вещество с $\omega(C) = 48{,}65\,\%$ реагирует с CO_2 в мольном соотношении 1 : 1 и образует органические вещества с $\omega(C) = 43{,}75\,\%$. При сгорании 2,000 г исходного вещества образуются CO_2, H_2O и 0,716 г Na_2CO_3. Определите исходное вещество.

86. Какие вещества зашифрованы буквами:

$\mathbf{A} + HNO_3 \rightarrow \mathbf{B} + NO_2 + H_2O$;

$\mathbf{C} + \mathbf{B} \rightarrow \mathbf{E} + HNO_3$;

$\mathbf{C} + HNO_3 \rightarrow \mathbf{D} + H_2O$;

$\mathbf{E} + HCl \rightarrow \mathbf{G}\downarrow + HNO_3$;

$\mathbf{E} + HNO_3 \rightarrow \mathbf{K} + NO_2 + H_2O + \mathbf{B}$;

$\mathbf{C} + HNO_3 \rightarrow \mathbf{K} + NO_2 + H_2O$?

Известно, что **A**, **C**, **D** с HCl не взаимодействуют. Массовые доли углерода равны: в **C** — 92,3 %, в **E** — 21,18 %, в **G** — 22,97 %, в **K** — 31,44 %.

87. Какие вещества зашифрованы буквами:

$\mathbf{A} + \mathbf{B} \rightarrow \mathbf{C} + \mathbf{D}$;

$\mathbf{A} + H_2O \rightarrow \mathbf{F} + \mathbf{G}$;

$\mathbf{K} + H_2O \rightarrow \mathbf{F}$;

$\mathbf{A} + \mathbf{C} \rightarrow \mathbf{E} + \mathbf{G}$;

$\mathbf{A} + \mathbf{F} \rightarrow \mathbf{K} + \mathbf{G}$;

$\mathbf{G} + \mathbf{B} \rightarrow \mathbf{D}$;

$\mathbf{K} + \mathbf{B} \rightarrow \mathbf{C} + \mathbf{F}$?

Известно, что **B**, **D**, **G** — неорганические вещества. Ряд по увеличению температур кипения: **G**, **B**, **A**, H_2O, **F**, **K**, **C**, **E**. Вещество **D** твёрдое, при нагревании разлагается не плавясь.

88. Один из первых в истории синтезов необычной ароматической структуры заключается в следующем.

1. При кипячении ацетона в присутствии $Ba(OH)_2$ было получено вещество **X**.

2. Вещество **X** растворили в 70 %-ной $HClO_4$ и добавили к этому раствору уксусный ангидрид. Через некоторое время в осадок выпала соль состава $C_8H_{11}ClO_5$.

3. При взаимодействии с циклопентадиенилнатрием в инертном растворителе эта соль дала фиолетовый углеводород состава $C_{13}H_{14}$.

Углеводород легко вступает в реакции электрофильного замещения и значительно более устойчив термически, чем простейший член этого ряда углеводородов.

Напишите уравнения реакций и объясните причину неустойчивости простейшего члена ряда этих углеводородов.

89. Как известно, гидроксильную группу в феноле крайне трудно заместить на галоген. Фенол не реагирует с хлороводородом и с $SOCl_2$, а с $POCl_3$ и PCl_3 даёт другие продукты. Одним из немногих методов получения хлорбензола из фенола является следующий: фенол при реакции с PCl_5 образует соль **X** и газ. При нагревании соль **X** разлагается, при этом образуются хлорбензол и соединение **Y**. Данный метод синтеза считается плохим, так как даже если достичь количественных выходов, то $^3/_4$ исходного фенола и $^4/_5$ галогена, содержащегося в PCl_5, теряется, т. е. не идёт на образование хлорбензола. В дальнейшем этот метод был модифицирован на основе использования в нём трифенилфосфина, причём в новом методе уже весь фенол и 50 % галогена использовалось на образование хлорбензола. Напишите уравнения химических реакций, используемых в обоих методах.

90. Для нитрования *трет*-бутилбензола студент использовал в качестве нитрующего реагента избыток 70 %-ной азотной кислоты. Реакция проводилась в стеклянной колбе с мешалкой и ртутным термометром. В начале опыта реакция не шла, и для интенсификации процесса студент увеличил скорость вращения мешалки. Но при этом разбился ртутный термометр, ртуть вылилась в колбу и реакция началась. В реакции выделилось большое количество бурого газа, а основным продуктом оказалось вещество, в котором массовые доли элементов составляют: $^1/_2$ — C, $^1/_{20}$ — H, $^1/_3$ — O и $^7/_{60}$ — N.

1. Приведите структурную формулу полученного соединения и назовите его.
2. Какие химические процессы проходили в опыте, какова роль ртути в процессе? Опишите механизм реакции.
3. Предложите способ, как можно наиболее полно извлечь ртуть из отработанной кислоты без нейтрализации кислоты.
4. Как нужно было изменить условия опыта, чтобы получить *пара*-нитро-*трет*-бутилбензол с максимально возможным выходом?

91. Соединения **А**, **Б**, **В**, **Г** при взаимодействии с водой в присутствии катализатора — сильной кислоты — образуют единственный продукт — уксусную кислоту, причём для получения 12,0 г уксусной кислоты необходимо 10,2 г вещества **А**, или 8,4 г вещества **Б**, или 8,4 г вещества **В**, или 6,6 г вещества **Г**. Известно, что вещества **А**, **Б**, **Г** — жидкости, **В** — газ при нормальных условиях. Предложите структурные формулы этих веществ и методы их синтеза исходя из этанола и любых неорганических реактивов.

92. Винитен — вещество, применяющееся в хирургии как сильное анестезирующее (обезболивающее) средство. Это жидкость с температурой кипения 28 °С. Винитен обесцвечивает бромную воду и не даёт реакции серебряного зеркала. При кипячении 0,700 г винитена с избытком воды в присутствии катализатора — серной кислоты — образуется раствор вещества **X** с резким запахом, дающий реакцию серебряного зеркала и не обесцвечивающий бромную воду, причём при реакции этого раствора с избытком аммиачного раствора оксида серебра можно получить 4,314 г серебра.

1. Определите формулу винитена.
2. Предложите метод синтеза винитена исходя из этилового спирта.
3. Напишите уравнения реакций, если известно, что продукт реакции винитена с бромной водой даёт реакцию серебряного зеркала.

93. Известно, что карбонильные соединения (альдегиды и кетоны) могут существовать как в форме карбонильного соединения, так и в енольной форме. Например: $CH_3COCH_3 \rightarrow CH_3C(OH){=}CH_2$. Ниже приведены формулы шести карбонильных соединений. Расположите эти соединения в ряд по увеличению доли енольной формы в их растворах в гексане, дайте пояснения:

1) CH_3COCH_3;
2) $CH_2{=}CHCH_2COH$;
3) $CH_2{=}CHCOCH_3$;
4) $C_6H_5COC_6H_5$;
5) $CH_3COCH_2COCH_3$;
6) $CH_2{=}CH{-}COH$.

Почему у кетона (5) доля енольной формы в водном растворе значительно ниже, чем в растворе в гексане?

Приведите два примера химических реакций, в которых ацетон реагирует в енольной форме, и два примера химических реакций, в которых ацетон реагирует в кетонной форме.

94. При нагревании паров фталевого ангидрида над Al_2O_3 в присутствии следов воды при температуре 410–420 °С происходит химическая реакция, в результате которой после охлаждения образуются твёрдое вещество **X** и газ, полностью поглощаемый раствором щёлочи, причём количество молей этого газа равно количеству молей прореагировавшего фталевого ангидрида. Напишите уравнение реакции.

95. При окислении вещества, имеющего брутто-формулу $C_{12}H_{18}O_4$, кислым раствором перманганата калия образуются углекислый газ и вещество $C_5H_{10}O_2$ в мольном соотношении 1 : 1. Вещество $C_5H_{10}O_2$

при реакции с раствором NaOH образует этиловый спирт и ещё один органический продукт реакции. Предложите структурную формулу вещества.

96. Действие на соединение **А** спиртового раствора щёлочи приводит к получению неустойчивого газа **Б**, который при стоянии (лучше — в присутствии катализатора) превращается в твёрдое вещество **В**. Нитрование вещества **В** серно-азотной кислотной смесью приводит к единственному мононитросоединению **Д**. При обработке водой **Б** подвергается полному гидролизу с образованием соединения **Е**. Массовые доли углерода в этих соединениях равны: **А** — 17,98 %, **Б** и **В** — по 39,67 %, **Д** — 31,79 %, **Е** — 40,00 %. Найдите неизвестные вещества, напишите уравнения реакций.

97. Образец двухосновной кислоты **X** массой 1,000 г при сгорании образует 2,164 г углекислого газа, 0,516 г воды и 0,287 г твёрдого остатка **Y**. Синтез **X** из **Y** заключается в следующем: смесь **Y** с углеродом прокаливают при высокой температуре в токе хлора. Образующееся жидкое вещество **А** бурно реагирует с бензолом с образованием **Б**. Вещество **Б** гидролизуется водой с образованием **X**. Определите вещества, напишите уравнения реакций и предскажите поведение **Б** и **X** в реакциях электрофильного замещения.

98. Два структурных изомера **А** и **Б** общей формулы $C_2H_3O_2Cl$ реагируют между собой по уравнению **А** + **Б** → $CO_2 + HCl + C_3H_5ClO_2$. Предложите структурные формулы этих изомеров.

99. Соединение **X** — жидкость с температурой кипения 198 °C, $\omega(C) = 78{,}26\,\%$. При окислении $KMnO_4$ в среде разбавленной H_2SO_4 при нагревании **X** образует только два углеродсодержащих продукта — углекислый газ и соединение **Y**. Соединение **Y** — жидкость с температурой кипения 56 °C и $\omega(C) = 62{,}07\,\%$. Объёмы паров **Y** и CO_2 при 100 °C относятся как 2 : 3. Найдите формулы веществ **X** и **Y** и предложите способ синтеза **X** из **Y** в одну стадию.

100. При действии концентрированной серной кислоты на *трет*-бутиловый спирт при нагревании наряду с основным продуктом образуется жидкий углеводород, на гидрирование 2,8 г которого необходимо 560 мл водорода при нормальных условиях. Напишите уравнения реакций.

101. Сплавление избытка фенола с безводной неорганической солью **X** приводит к трём продуктам: газу **X1**, неорганической соли **X2** и органическому веществу **X3**. Массовые доли элемента **А**, содержащегося во всех продуктах реакции, равны: ω(**X1**) = 97,26 %, ω(**X2**) = 35,68 %, ω(**X3**) = 27,63 %. Напишите уравнение реакции.

102. 1,00 г (0,66 мл) жидкого органического соединения **А**, не взаимодействующего с разбавленной H_2SO_4, обработали избытком кислого раствора перманганата калия при нагревании. При этом в качестве единственного органического продукта реакции было получено 0,488 г бензойной кислоты. Известно, что в этой реакции не было получено газообразных при нормальных условиях веществ. Найдите **А** и напишите уравнения реакций.

103. Обладающий слабокислыми свойствами углеводород **X** при реакции с амидом натрия даёт натриевую соль, содержащую 22,55 % натрия. Обработка натриевой соли водой приводит к образованию смеси трёх изомерных углеводородов, одним из которых является **X**. Известно, что **X** образует четыре монобромпроизводных, а остальные два углеводорода — по пять. Найдите **X**.

104. Если окислять четыре изомера углеводородов состава C_5H_8 раствором перманганата калия в присутствии разбавленной серной кислоты на холоде, то количества перманганата калия на окисление относятся как 1 : 2 : 3 : 5. Приведите формулы этих изомеров и напишите уравнения реакций окисления.

105. Жидкость **Ж** перегоняется полностью при 58 °C, и её состав отвечает простейшей формуле C_5H_8O. Известно, что эта жидкость реагирует с металлическим натрием и продуктами этой реакции являются газ, твёрдое вещество и смесь углеводородов C_6H_6 и C_6H_8. Продуктами окисления жидкости **Ж** раствором перманганата калия в кислой среде являются бензол и углекислый газ в мольном соотношении 2 : 3. Что представляет собой **Ж**? Напишите уравнения реакций. Какие другие углеводороды могут получиться при пропускании паров **Ж** над нагретым оксидом алюминия при 450 °C?

106. Окисление раствора ацетальдегида в неокисляющихся органических растворителях кислородом при повышенном давлении приводит к образованию кристаллического продукта **X** с массовой долей углерода 40 %. Если этот продукт поместить в сосуд и создать в нём остаточное давление 20 мм рт. ст., то он разлагается и одним из продуктов разложения является взрывоопасная жидкость с температурой кипения 110 °C и массовой долей углерода 31,58 %. Жидкость гидролизуется под действием щелочей. Если проводить окисление ацетальдегида в ацетоновом растворе, то из реакционной массы можно будет выделить значительные количества метилацетата. Найдите структуры продуктов и опишите механизм реакции с ацетоном.

107. Реакция NaN_3 с $C_6H_5N^+{=}NCl^-$ при низкой температуре даёт фенилазид $C_6H_5N_3$ и азот. При этом часть азота выделяется быстро,

а часть — медленно. Интересно, что если для приготовления соли диазония взять меченую ^{15}N азотистую кислоту, то быстрая реакция даёт меченый по центральному азоту фенизазид и немеченый азот. Медленная реакция даёт продукты, в которых метка распределяется поровну. Опишите механизмы обоих процессов.

108. Кислота $C_3H_2N_2O_3$ одноосновна. Брутто-формула её калиевой соли $C_3H_3N_2O_4K$. Метилирование этой кислоты в щелочной среде иодметаном приводит к глубокой деструкции, однако её диметильное производное образуется по реакции

$$C_3H_8N_2O + C_2O_2Cl_2 \rightarrow C_3(CH_3)_2N_2O_3 + 2HCl.$$

Это вещество также является одноосновной кислотой. Напишите уравнения реакций, о которых идёт речь. Объясните с точки зрения теории резонанса тот факт, что при подкислении калиевой соли мгновенно происходит дегидратация промежуточного соединения.

109. Углеводород **А** с $\omega(C) = 93{,}44\,\%$ при нагревании при 200 °C с безводным $AlCl_3$ даёт с небольшим выходом углеводород **Б** с $\omega(C) = 94{,}21\,\%$. При нагревании в тех же условиях **А** с $FeCl_3$ образуется углеводород **В** с $\omega(C) = 95{,}8\,\%$ с хорошим выходом. Жёсткое гидрирование углеводорода **Б** даёт углеводород **Б1** с $\omega(C) = 87{,}69\,\%$, а гидрирование в тех же условиях углеводорода **В** даёт углеводород **В1** с $\omega(C) = 89{,}06\,\%$. Известно, что **В** даёт только три монохлорпроизводных. Найдите углеводороды, напишите уравнения реакций и объясните причину иного протекания реакции с хлоридом железа.

110. Соединение $C_7H_{10}O_3$ имеет в ПМР-спектре четыре синглета при 1,8 м. д., 2,2 м. д., 2,5 м. д. и 19 м. д. в соотношении 3 : 3 : 3 : 1. Найдите структуру соединения и предложите способ его синтеза из ацетона и этилацетата. Как соединение реагирует с гидразином?

111. При реакции C_6H_{10} с ТНТ (2,4,6-тринитротолуолом) в метаноле образуется диметилацеталь циклопентаналя. Напишите уравнение реакции и механизм.

112. При реакции флуоренона $C_{13}H_8O$ с триизопропилфосфитом образуется соединение состава $C_{26}H_{16}O$, не содержащее малых циклов. Напишите реакцию и механизм.

113. 1. При длительном кипячении ацетоуксуного эфира в присутствии этилата натрия с последующим подкислением образуется бензольное ароматическое соединение состава $C_8H_8O_4$.

2. Нагревание 2,4,6-гептантриона в щелочной среде приводит к образованию ароматического соединения состава $C_{14}H_{14}O_3$.

Найдите структуры, а в первом случае напишите механизм.

114. Соединение $C_6H_5CN{\rightarrow}O$ при реакции с 1,4-пентадиином даёт продукт присоединения 2 : 1, который при восстановлении водородом на никеле Ренея в слабокислом водном растворе неожиданно образует соединение $C_{19}H_{14}O_3$, дающее фиолетовое окрашивание с $FeCl_3$. Напишите механизм.

115. Получите тетрагидроксибензохинон из ацетальдегида в три стадии.

116. 1- и 2-аминобензотриазолы по-разному реагируют с тетраацетатом свинца. Первый выделяет 2 моль азота на моль исходного, второй — только один моль азота. Объясните этот факт.

117. 1,3,5-три(бромметил)бензол реагирует с сульфидом натрия, продукт реакции **А** — с метилиодидом и оксидом серебра, полученный продукт **Б** — с гидридом натрия (образуется **В**), затем — снова с метилиодидом и оксидом серебра, полученный продукт **Г** — снова с гидридом натрия. В итоге образуется углеводород $C_{18}H_{12}$ (ПМР — два синглета). Напишите уравнения реакций.

118. Органическое вещество **X** ($T_{кип} = 50\,°C$) используется как реагент в органическом синтезе, а продукты как его гидрирования (**А**), так и его гидратации (**Б**) используются в лабораторной практике и в промышленности как растворители. Вещество **А** невозможно дегидрировать, но в жёстких условиях можно гидратировать, причём образуется растворитель **В**. Вещество **Б** невозможно дегидратировать, но в жёстких условиях его можно восстановить (например, алюмогидридом) в **В**. Ряд по увеличению температуры кипения: **А** < **X** < **Б** < **В**. При нормальных условиях все вещества — жидкости. Найдите вещества. Предложите способ синтеза **X**.

119. При кипячении 1,2-дигидроксиантрахинона с хлоридом кальция и гидроксидом алюминия в фосфатном буфере (pH = 4,5) с последующим охлаждением выпадает красный порошок следующего состава: C — 50,30 %, H — 3,74 %, Ca — 5,99 %, Al — 4,04 %, остальное — кислород. Опишите его структуру, область и способ применения, если известно, что аналогичный процесс использовался ещё в Древнем Риме, хотя там вместо синтетического сырья использовали растительное сырьё.

120. Предельные бициклические углеводороды — акоран, амброзан, селинан, гвайан, кадинан — являются родоначальниками большой группы природных непредельных углеводородов и спиртов с теми же углеродными скелетами. Все эти соединения являются изопреноидами (т. е. их скелет разбивается на фрагменты изопрена) и за пределами циклов содержат только по три заместителя — две метильные

группы и одну изопропильную. Известно, что акоран содержит шести- (один метильный заместитель) и пятичленный (метильный и изопропильный заместители) циклы, амброзан и гвайан — пяти- и семичленные циклы (амброзан не имеет заместителей в пятичленном цикле, но имеет четвертичный атом углерода, к которому присоединена метильная группа, гвайан имеет метильную группу в пятичленном цикле и не имеет четвертичных атомов углерода), кадинан и селинан — по два шестичленных цикла. Кадинан имеет в одном цикле метильную и изопропильную группу, в другом — метильную. Селинан имеет четвертичный атом углерода с метильной группой, остальные два заместителя — в разных циклах. Во всех углеводородах изопропильная и одна из метильных групп находятся в первом и четвёртом положении относительно друга. Установите структуры углеводородов. Какой класс веществ происходит от этих углеводородов?

121. В задаче буквами обозначены карбонильные соединения. Соединение **X** в присутствии катализатора димеризуется, а димер окисляется триоксидом хрома в пиридине в **Y**. Известно, что массовые доли углерода, кислорода и водорода в **X** и **Y** различаются менее чем на 1 %. Соединение **X** реагирует в присутствии каталитических количеств щёлочи с **Z** (последнее обязательно берут в избытке, так как в этом случае выход целевого продукта растёт, а цена **Z** невелика) с образованием **W**, причём массовая доля углерода в **W** больше, чем в **X**, **Y** или **Z**, а массовая доля кислорода меньше, чем в любом из них. Молекулярные массы веществ **Q** и **Y** равны, но они не являются изомерами, причём массовые доли кислорода в них отличаются в два раза. Они (**Q** и **Y**) экзотермически реагируют между собой в присутствии щёлочи с образованием продукта **P**. Вещество **P** при реакции с **W** образует **R**. В веществе **R** массовая доля углерода превышает 90 %. При нагревании **R** разлагается, образуя **G** и смесь газов с плотностью по водороду 7,5. Вещество **G** содержит всего 3,2 % кислорода, 91,2 % углерода и даёт иодоформную реакцию, которую, однако, приходится проводить в специфических условиях. Найдите все вещества и напишите уравнения реакций.

122. Интересный с точки зрения «химических рекордов» углеводород **Y** содержит 99,50 % углерода. Его удалось синтезировать исходя из соединения **X**, получаемого взаимодействием триэтилхлорсилана с углеводородом **A**, $\omega_{X}(Si) = 17{,}07\,\%$. Синтез **Y** сводится к повторяемым несколько раз последовательно операциям обработки **X** водной щёлочью и кислородом воздуха в присутствии хлорида меди(I) в ГМФТА. Найдите углеводород. Какие факторы препятствовали ис-

следователям в их попытках получить углеводороды с ещё большим содержанием углерода их методом?

123. 2,5-гександион препаративно синтезируют из сложного эфира **X** в четыре стадии: а) кипячение с разбавленной серной кислотой, б) обработка этилатом натрия в этаноле, в) обработка иодом, г) взаимодействие с натрием в абсолютном этаноле. Укажите последовательность стадий и напишите уравнения всех превращений.

124. Жидкое органическое соединение **А** и твёрдое бинарное соединение **Б** реагируют в условиях избытка **А** при нормальных условиях в мольном соотношении 4 : 1 с образованием органического соединения **В**, газа **Г** и гидроксида **Д** в мольном соотношении 2 : 1 : 1. Выделенные в чистом виде из реакционной массы вещества **В** и **Б** могут взаимодействовать между собой в более жёстких условиях. После обработки водой из этой реакционной массы выделяется спирт **Е** с массовой долей углерода 77,42 %. Этот спирт в условиях ароматизации даёт только *мета*-ксилол. Взаимодействие **А** с **Г** в присутствии осно́вного катализатора в мольном соотношении 2:1 даёт диол **К** с массовой долей углерода 67,61 %, который в условиях ароматизации даёт только *пара*-ксилол. Найдите вещества и напишите все реакции.

125. Дикетен при выдерживании длительное время при 0 °С образует полимер и вещество **X** с молекулярной массой 168. Длительное кипячение этого вещества с разбавленной соляной кислотой даёт вещество состава $C_7H_{10}O_3$, которое в слабощелочной среде образует $C_7H_8O_2$; последнее можно пронитровать серно-азотной смесью в тринитропроизводное. Напишите уравнения реакций.

126. Гидроксиэтаналь при реакции с тионилхлоридом образует смесь двух изомерных соединений с массовой долей хлора 45,2 %. Обработка избытком воды этих веществ в одном случае приводит к гидроксиэтаналю, а в другом — к смеси гидроксиэтаналя и хлорэтаналя в соотношении 1 : 1. Напишите уравнения реакций и объясните их ход.

127. Пентаметилфенол нитруется азотной кислотой, и образуется смесь двух соединений, ПМР которых — это система пяти синглетов (одно соединение) и система трёх синглетов (2 : 2 : 1). Напишите уравнение реакции.

128. К 93,9 г смеси ароматического углеводорода ряда бензола **А** и алкилбромида **Б** (содержание **Б** в смеси — 87,54 %) добавили 20,0 г безводного бромида алюминия. После окончания реакции суммарная масса смеси уменьшилась до 89,6 г за счёт выделения газа. Реакционную массу промыли водой для удаления бромида алюминия. При

этом в реакционной массе остался не прореагировавший алкилбромид **Б**, его массовая доля составила 59,05 %, а исходного углеводорода **А** не осталось. Основной продукт реакции (выход не менее 95 %) — углеводород **В** — не имеет дипольного момента. Определите **А**, **Б**, **В**.

129. На окисление 16,00 г смеси изомерных предельных первичного и вторичного спиртов необходимо 21,16 г дихромата калия в среде серной кислоты. При этом образуется 16,182 г смеси кетона и карбоновой кислоты. Определите формулы спиртов и их содержание в смеси.

130. Смесь двух газов находится в термостате объёмом 14 л при 0 °C и 1 атм и имеет плотность 1,217 г/л. В смесь постепенно вводят хлороводород, поддерживая температуру 0 °C. При этом образуется твёрдое вещество, а давление постепенно падает. В момент, когда давление было минимальным, плотность газа в термостате составила 0,1786 г/л. При дальнейшем введении хлороводорода образование твёрдого вещества прекратилось и давление стало расти. В момент, когда давление стало равно 1 атм, плотность газа составила 1,40 г/л. Какие газы и в каких количествах находились в термостате?

131. При ароматизации некоторого предельного углеводорода получили смесь: а) изопропилбензола и *мета*-метилэтилбензола; б) *мета*-метилэтилбензола, *орто*-метилэтилбензола и 1,2,4-триметилбензола; в) *пара*-метилэтилбензола и 1,2,4-триметилбензола. Определите исходные углеводороды.

132. Предложите способы получения:

а) калиевой соли гидроксиуксусной кислоты из ацетальдегида в две стадии;

б) калиевой соли триметилуксусной кислоты из ацетона в три стадии;

в) уксусной кислоты из этиленгликоля в две стадии.

133. При приливании водного раствора **А** к другому водному раствору **Б** выпал осадок, выделился газ и над осадком остался только 10 %-ный раствор этилового спирта. Предложите состав растворов, если известно, что ни один из исходных растворов этилового спирта не содержал.

134. Газ с плотностью по водороду 29 при разложении даёт смесь газов, имеющую плотность по водороду 14,5. Пропускание исходного газа над раскалённым CuO после приведения к нормальным условиям даёт смесь газов с плотностью по водороду 19,33. Восстановление водородом этого газа даёт газообразное вещество с плотностью по водороду 15,5. Определите исходный газ.

135. Органическое вещество **А** реагирует с бромом, но продукт реакции **Б** не даёт пробы Бельштейна. Вещество **Б** при гидрировании в растворе в присутствии никеля даёт **А**. Термическое разложение **Б** даёт углеводород с массовой долей 84,21 %, в котором все водороды химически равноценны. Определите **А** и **Б**.

136. Для исчерпывающего гидрирования 5,6 г альдегида **А** необходимо 4,48 л H_2 (н. у.), при этом образуется предельный одноатомный спирт. При стоянии альдегид **А** димеризуется, причём димер **Б** также является альдегидом. На исчерпывающее гидрирование 5,6 г вещества **Б** необходимо 2,24 л H_2 (н. у.). При реакции серебряного зеркала 0,56 г вещества **А** выделяет 2,16 г серебра, а 0,56 г вещества **Б** — 1,08 г серебра. Определите альдегид, напишите уравнения реакций.

137. Раствор, содержащий две летучие одноосновные кислоты, значительно различающиеся по силе, разделили на две равные части. Одну обработали 0,03 моль NaOH, а другую — 0,06 моль NaOH. Обе части упарили досуха и получили безводные остатки. В первом случае получили 2,595 г осадка с массовой долей углерода 37,00 %, а во втором — 4,065 г осадка с массовой долей углерода 32,47 %. В обоих случаях NaOH прореагировал полностью. Определите кислоты.

138. Органическое соединение **X**, содержащее в своём составе только углерод, водород и кислород, при кипячении с метанолом в присутствии соляной кислоты даёт монометильное производное **А**. Если **X** обработать метилиодидом в присутствии Ag_2O в диметилформамиде, то образуется пентаметилпроизводное **Б**. Если **Б** обработать разбавленной соляной кислотой при кипячении, то образуется тетраметилпроизводное **В**. Определите вещества и напишите уравнения реакций, если массовая доля углерода в **А** — 43,3 %, а в **Б** — 52,8 %.

139. Углеводород ряда бензола выдержали длительное время при нагревании с большим избытком хлорида дейтерия в присутствии безводного хлорида алюминия. При этом увеличение массы углеводорода составило 2,5 %. Найдите исходный углеводород.

140. 3,000 г галогенфурана при сжигании в избытке кислорода дают 1,962 л CO_2 (н. у.). Определите галогенфуран.

141. Если 1,00 г соединения **А** растворить в диэтиловом эфире и этот раствор обработать избытком металлического калия, то выделится 400 мл (н. у.) водорода. Соединение **А** используется в качестве исходного в синтезе углеводорода **X**. Для этого **А** обрабатывают уксусным ангидридом, и образуется вещество **Б**, которое при реакции с водным раствором сульфата меди(II) в присутствии аммиака даёт **В**. Вещество **В** кипятят с этанольным раствором KOH, а затем

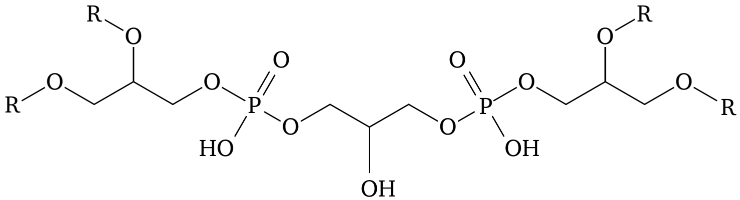
полученный раствор обрабатывают водой. Выпадает плохо растворимое в воде соединение **Г**, которое при реакции с $SOCl_2$ в присутствии пиридина даёт соединение **Е**. Вещество **Е** при реакции с этилатом калия в этиловом спирте образует органическое вещество **Ж**, дающее положительную пробу Бельштейна, и осадок, массовая доля калия в котором 52,35 %. Вещество **Ж** при обработке амидом калия в жидком аммиаке при нагревании в автоклаве даёт осадок, массовая доля калия в котором 52,13 %, а в растворе над осадком остаётся только избыток амида калия. Обработка 3,00 г этого осадка водой даёт 0,99 г углеводорода **X**. Определите все вещества.

142. Длительное хранение легкокипящего соединения **X** при температуре 0–20 °С приводит к образованию смеси двух твёрдых веществ, которые могут быть разделены благодаря их различной растворимости в спирте. Одно из этих веществ нашло практическое применение. Молекулярные массы веществ относятся как 3 : 4. Известно, что действие SeO_2 в подкисленном разбавленной серной кислотой водном растворе на любое из этих веществ приводит в выпадению в осадок селена и образованию летучего твёрдого вещества **Y**, так же, как и **X**, нестойкого к хранению при комнатной температуре. Добавка к этому веществу карбоната калия приводит к лёгкому окислению его кислородом воздуха, причём продуктом окисления является калиевая соль кислоты **S**, содержащая 31,70 % калия и 29,27 % углерода, остальное — кислород. Найдите вещества и напишите уравнения реакций.

Ответы и указания

1. **X** — гексафторбензол C_6F_6, **Y** — $C_6F_4O_2$ (тетрафторбензохинон).

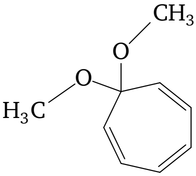
2.

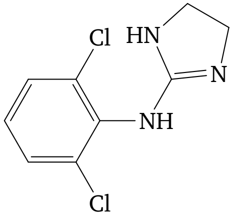


Здесь R — линолеил — $COC_{17}H_{31}$.

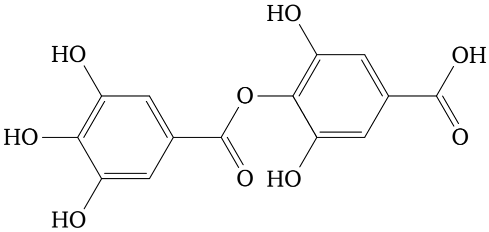
3. Окисление происходит следующим образом: сначала образуется фенолят-ион, который затем нуклеофильно присоединяется к персульфат-аниону атомом углерода в пара-положении к OH, в результате чего получается сульфат фенола. Далее он гидролизу-

ется до фенола. Один и тот же продукт (метилгидрохинон) дают *о*- и *м*-крезолы, *п*-крезол реагирует труднее.

4. $((CH_3CH_2)_2CH)_2CO$.
5. **A** — CH_3SeH, **B** — CH_3SeBr, **C** — $CH_3SeSeCH_3$, **D** — CH_3SeCH_3, **E** — $CH_3SeO_2CH_3$.
6. **А** — бутадиен, **Б** — диборан, **В** — тетрагидроборол, **Д** — B-этилтетрагидроборол, **Д1** — этиленгликоль, **Д2** — этанол, **Д3** — борная кислота, **Д4** — тетрагидрофуран.
7. 

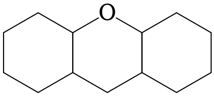
8. Исходное вещество — *п*-бензохинон, конечный продукт — бицикло[2.2.0]гексан.
9. 11100.
10. **X** — хлорциан, **Y** — хлорид метиламмония, **Z** — метиламин, **W** — N-метилцианамид, **L** — диазометан.
11. **А** и **Б** — этиловый эфир пропиоловой кислоты и виниловый эфир акриловой кислоты, **В** — этиниловый эфир пропионовой кислоты.
12. **А** — симм-1,2,3-триметилциклопропан; **Б** — несимм-1,2,3-триметилциклопропан.
13. 

14. Образуется хлорангидрид хлорацетоуксусной кислоты: $ClCH_2C(O)CH_2C(O)Cl$.
15. **A** —



Б — галловая кислота.

16. Октаметилциклобутан и циклододекан.

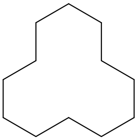
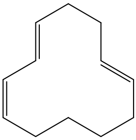
17. **А** — фенол, **Х** — 

18. **А** — 5-хлоро-пентан-2-он, **Б** — ацетилциклопропан.

19. Аценафтен.

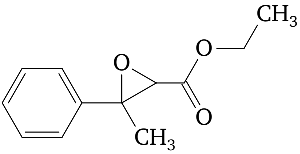
20. **Х** — метансульфокислота CH_3SO_3H.

21.

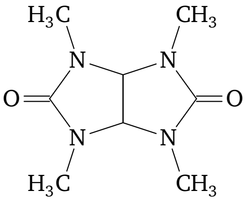
	
Y	**Y1**

22. **А** — диэтилкеталь ацетальдегида, **Б** — диэтилпероксид, **В** — этиленгликоль, **Г** — триэтилортоацетат.

23. Гидратроповый альдегид — $PhCH(CH_3)CH{=}O$,
альдегид земляники —



24. Мебикар —



25. Молочная кислота.

26. В циклогексане образуется гексагидроацетофенон, в бензоле — 2-фенилацетофенон.

27. Реакция гидразина с ацетилацетоном приводит к 3,5-диметилпиразолу; алкилирование диазометаном приводит к образованию соли 1,2,3,5-тетраметилпиразолия.

28. **Х** — хлорциан, продукты — бутилхлорид и NH_2COOBu.

29. **Х** — янтарный диальдегид, продукт — тропинон.

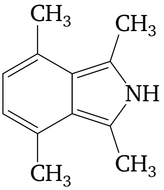
30. **Х** — β-бромстирол, **Y** — бензальдегид. В первом случае получается *цис*-изомер, во втором — *транс*-изомер.

31. Конечный продукт — пантотенат кальция. В первой цепочке образуется 2,4-дигидрокси-3,3-диметилбутановая кислота, во второй цепочке образуется бета-аланин.

32. *Указание*: **X** — ацетон, C_4H_6O — метилвинилкетон.

33. При исчерпывающем гидрировании с изомеризацией получается 1,3,5,7-тетраметиладамантан.

34. Продукт —



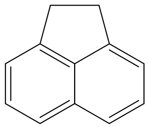
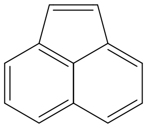
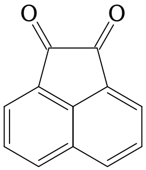
35. **X** — винилэтиниловый эфир, **X1** — дивиниловый эфир, **X2** — диэтиловый эфир.

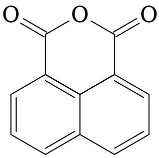
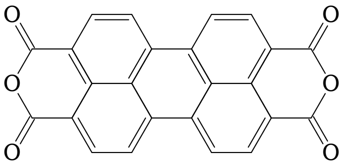
36. $(HOOC)_2CH{-}CH{=}CH_2$.

37. X — сорбиновая кислота, второе вещество — сорбит.

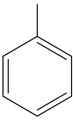
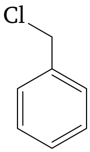
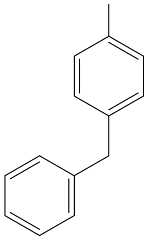
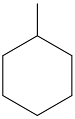
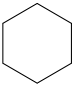
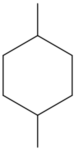
38. *Указание*: в ходе реакции промежуточно образуется динитробензидин, который претерпевает бензидиновую перегруппировку. Образующийся 4,4'-диамино-2,2'-динитробифенил восстанавливается в 2,2',4,4'-тетрааминобифенил.

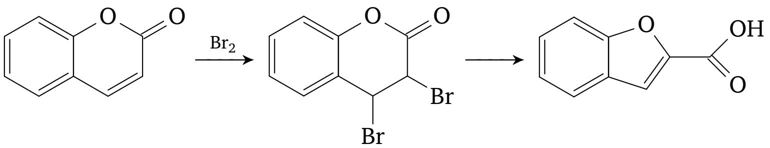
39.

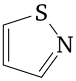
		
X	**X1**	**X2**

	
X3	**Y**

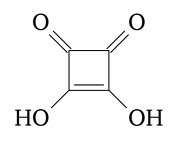
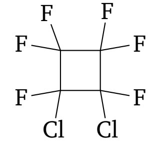
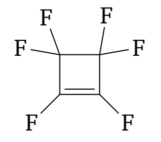
40.

					 (*цис* + *транс*)
X	**Y**	**A**	Продукты гидрирования		

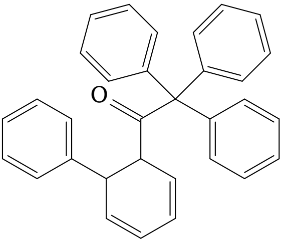
41. 

42. **X** — изотиазол: 

43.

		
X	**A**	**Б**

44.



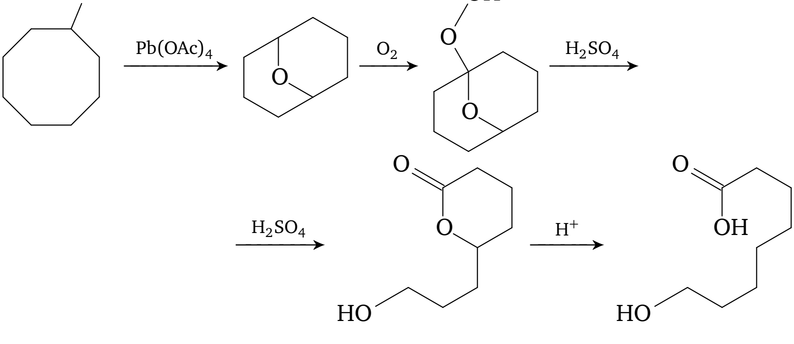
45. $Na_2S_4 \cdot 9H_2O$.

46. **X** — стильбен, **K** — фенилуксусная кислота, **A** — бензальдегид, C_nH_{2n-18} — фенантрен.

47. Таким образом пытались получить 1,2,3,4-тетразин. В ЭПР-спектре присутствовал сигнал нитрена, что указывало на разложение азида до циклизации.

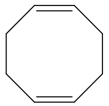
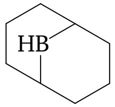
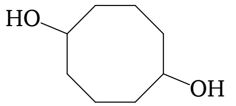
48. Дипропилкетон $(CH_3CH_2CH_2)C{=}O$.

49. **X** — иод, **Y** — ацетат серебра.

50. 

51. Лимитирующей стадией является циклизация либо последующее окисление. Стадия *цис-транс*-изомеризации катализируется иодом и не является лимитирующей.

52. **Y** — диборан.

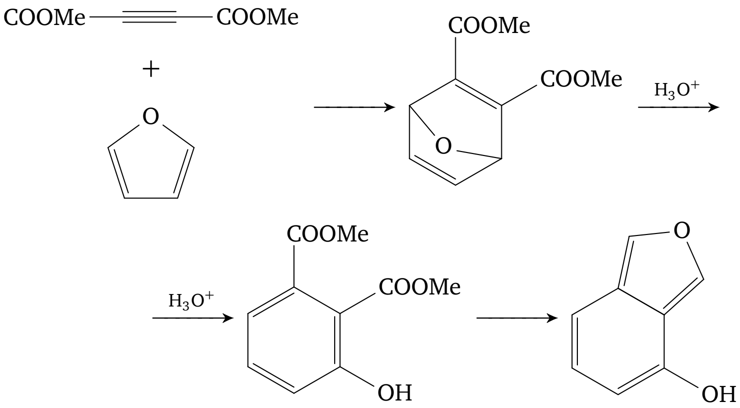
		
Углеводород	**X**	Диол

53. **X** — N,N-диметилбензиламин, **Y** — $Me_2N{-}CN$.

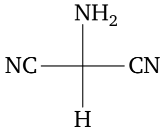
54. **X** — $HC{\equiv}C{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_2Cl$, **Y** — $H_2C{=}C{=}C{=}C{=}C{=}CH_2$.

55. С *трет*-бутанолом образуется *трет*-бутиловый эфир ацетоуксусной кислоты $CH_3C(O)CH_2COOBu^t$.

56.



57. *Указание*: на всех стадиях полимеризации происходит нуклеофильное присоединение группы CN или NH_2 к кратной связи C=N. При этом промежуточно образуется тример (1,1-дицианометиламин):



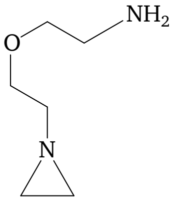
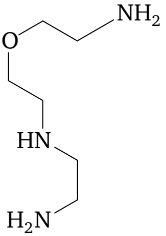
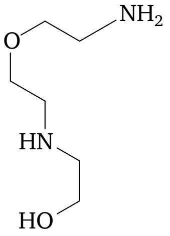
58. C_7H_5N — фенилизоцианид $Ph{-}N^+{\equiv}C^-$, продукт — комплекс хрома (0) $[Cr(Ph{-}N^+{\equiv}C^-)_6]$.

59. **X** — фуллерен C_{60}, **A** — аддукт Дильса — Альдера фуллерена и бензола.

60. **A** — цианоацетилен $HC{\equiv}C{-}CN$.

61. **А** — Ph_2CHCN, **Б** — $Ph_2CHC(O)NH_2$,
В — $Ph_2C(Cl)CN$, **Г** — Ph_2CHNH_2.

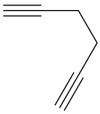
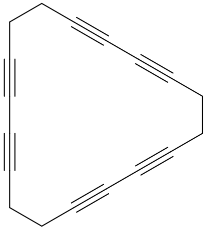
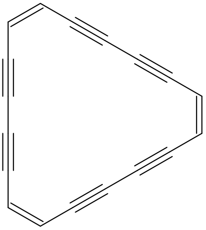
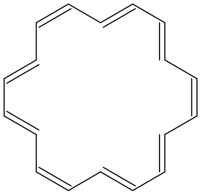
62. **А** — этиленимин, **Б** — этиленоксид, **В** — этаноламин $HOCH_2CH_2NH_2$.

		
Г	**ГА**	**ГГ**

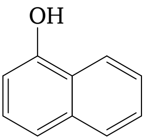
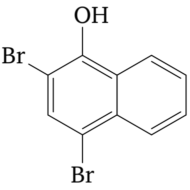
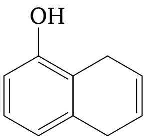
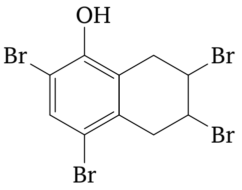
63. **A** — $PhCH_2Cl$, **B** — CH_3NH_2, **C** — $PhCH_2NH_2CH_3^+Cl^-$,
D — $PhCH_2NH_2CH_3$, **E** — $(CH_3NH_3)^+HSO_4^-$.

64. **X** — циклогександион-1,3, продукт реакции — глутаровая кислота.

65.

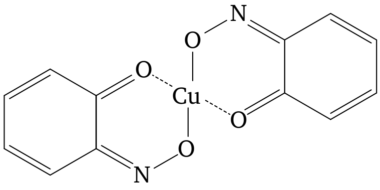
			
Y	**Z**	**W**	**X**

66.

			
А	**Б**	**В**	**Г**

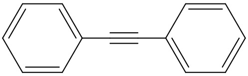
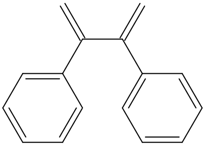
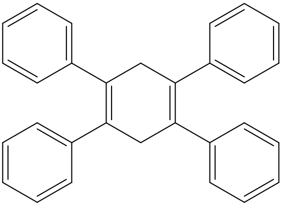
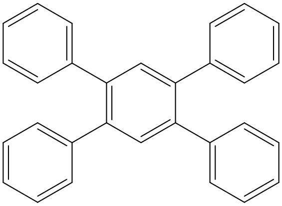
67. **X** — перекись бензоила $(PhCOO)_2$.

68.

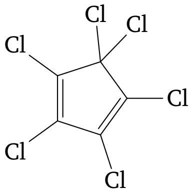
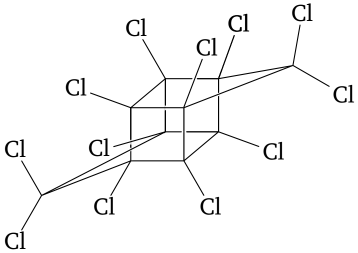
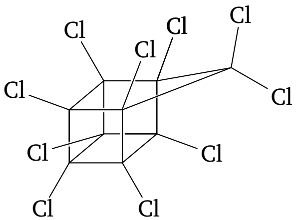
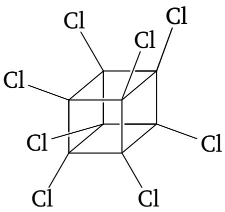


69. **А** — 2’-дезоксиуридин-5’-дифосфат (dUDP), **Б** — 3’,5’-цикло-2’-дезоксиуридин-5’-фосфат (dcUMP); **В** — 2’-дезоксиуридин-5’-фосфат (dUMP), **Н** — 2’-дезоксиуридин (dU).

70.

	
X	**Y**
	
Z	**Z1**

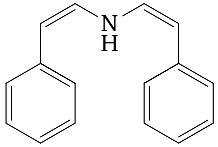
71.

	
X	Димер
	
C_9Cl_{10}	C_8Cl_8

72. Гексаизопропилбензол получают циклизацией диизопропилацетилена.

73. **X** — коричный альдегид.

74. **X** —

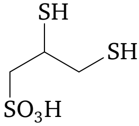


75. 63,6 % циклогексена, 6,06 % бензола, 12,12 % циклогексана, 9,09 % бутадиена, 9,09 % этилена.

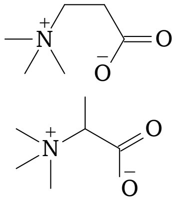
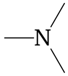
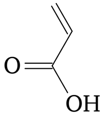
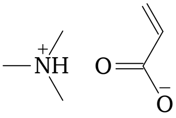
76. **А** — ацетилен, **Б** — уксусная кислота, **В** — 1,2-диацетоксиэтилен ($CH_3COOCH{=}CHOCOCH_3$), **М** — винилацетат, **К** — ди-*трет*-бутилпероксид Bu^tOOBu^t.

77. **X** — Ph_2SiCl_2; сначала на бензол действуют хлором, потом кремнием.

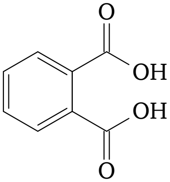
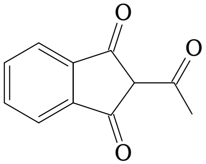
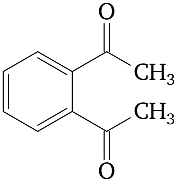
78. **А** — $KHSO_3$, **Б** — KHS, **X** —

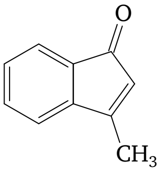
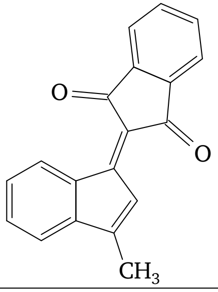


79.

			C_2H_4	
X	**А**	**Б**	**В**	**Y**

80.

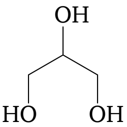
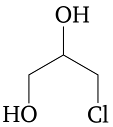
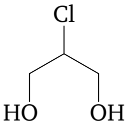
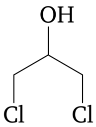
		
X	**А**	**Y**

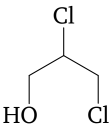
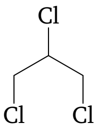
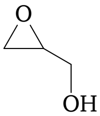
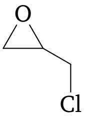
	
Z	$C_{19}H_{12}O_2$

81. **А** — ацетилацетон, **Б** — этилакрилат.

82. $Hg(C{\equiv}C{-}OMe)_2$.

83.

			
X	**A**	**B**	**C**

			
D	**E**	**F**	**G**

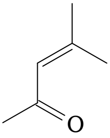
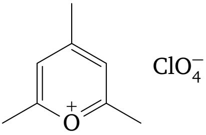
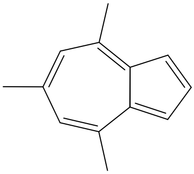
84. Образуется фенантрен.

85. Натриевая соль пирогаллола.

86. **A** — Hg, **B** — $Hg(NO_3)_2$, **C** — C_6H_6, **D** — $C_6H_5NO_2$, **E** — $C_6H_5HgNO_3$, **K** — пикриновая кислота.

87. **A** — CH_3COCl, **B** — NH_3, **C** — CH_3CONH_2, **D** — NH_4Cl, **E** — $CH_3CONHCOCH_3$, **F** — CH_3COOH, **G** — HCl, **K** — $(CH_3CO)_2O$.

88.

		
X	$C_8H_{11}ClO_5$	$C_{13}H_{14}$, азулен

89. **X** — $(PhO)_4P^+Cl^-$, **Y** — $(PhO)_3P$. Во втором случае сначала получают PPh_3Cl_2, который затем переводят в $[PPh_3OPh]^+Cl^-$.

90. *Указание*: образуется 2,6-динитро-4-*трет*-бутилфенол.

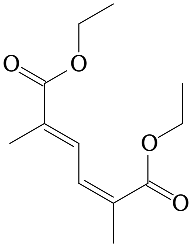
91. **А** — уксусный ангидрид, **Б** — дикетен, **В** — кетен $CH_2{=}C{=}O$, **Г** — $CH_2{=}C{=}C{=}C{=}O$.

92. Винитен — дивиниловый эфир $CH_2{=}CH{-}O{-}CH{=}CH_2$.

93. $4 = 6 \ll 1 < 2 < 3 < 5$.

94. Образуются антрахинон и CO_2.

95.

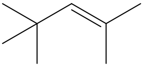


96. **А** — 1,1,1-трихлорэтан, **Б** — хлорацетилен, **В** — 1,3,5-трихлорбензол, **Д** — 2-нитро-1,3,5-трихлорбензол, **Е** — уксусная кислота.

97. **X** — фенилборная кислота $PhB(OH)_2$, **Y** — B_2O_3, **Б** — $PhBCl_2$.

98. $CH_2ClCOOH$ (хлоруксусная кислота) и $CH_3OC(O)Cl$ (метилхлоркарбонат).

99. **X** — форон $(CH_3)_2C{=}CH{-}C(O){-}CH{=}C(CH_3)_2$, **Y** — ацетон.

100. Углеводород — 

101. **X** — $CuCl_2$, **X1** — HCl, **X2** — CuCl, **X3** — *пара*-хлорфенол.

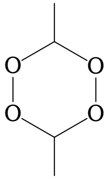
102. **А** — α,α-дибромтолуол.

103. **X** — 5-метилциклопентадиен-1,3

104. Циклопентен, изопрен, пентин-1, этилаллен.

105. **Ж** — азеотроп бензола и метанола (2 : 3 мольн.).

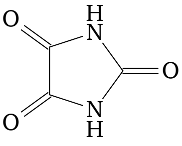
106. **X** — диперекись ацетальдегида.



Продукт разложения — надуксусная кислота.

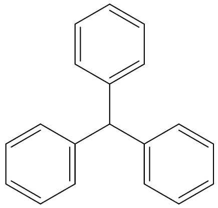
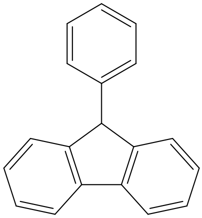
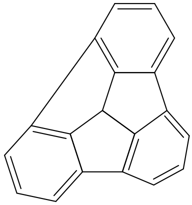
107. В ходе медленной реакции промежуточно образуется фенилпентазол $Ph{-}N_5$, в результате чего атомы азота становятся эквивалентными. В ходе быстрой реакции образуется линейное соединение $Ph{-}N{=}N^{14}{-}N{=}N^{+}{=}N^{-}$.

108. Кислота —



Синтез диметильного производного проводится из N,N’-диметилмочевины.

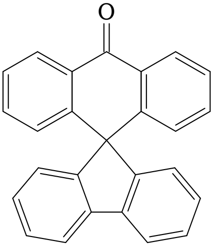
109.

		
А	**Б**	**В**

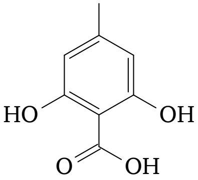
110. 1,1,1-триацетилметан (енольная форма).

111. Исходное вещество — метилиденциклопентан.

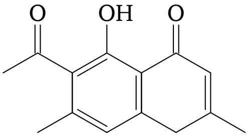
112. Продукт —



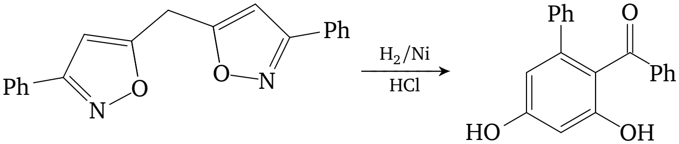
113. 1.



2.



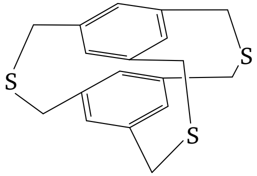
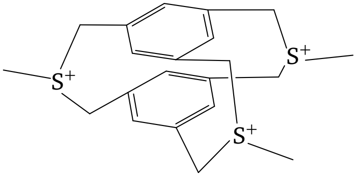
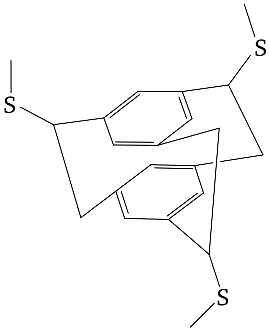
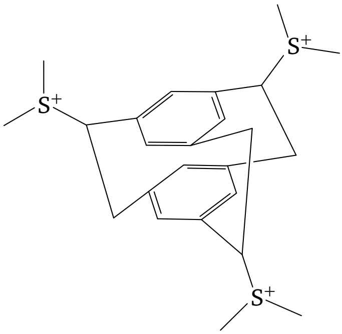
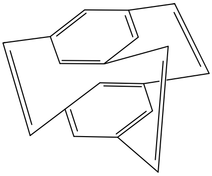
114.



115. 1. Окисление до глиоксаля (SeO_2). 2. Окислительная тримеризация на воздухе с образованием натреиевой соли тетрагидроксибензохинона. 3. Подкисление натриевой соли с образованием тетрагидроксибензохинона.

116. Первая стадия обоих процессов — образование нитрена. Затем происходит элиминирование молекулы N_2, в результате которого в первом случае полученный радикал содержит связь N—N, а во втором не содержит. В итоге продут первой реакции — дегидробензол, второй — дирадикал *орто*-хинимина.

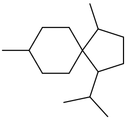
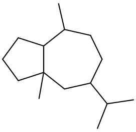
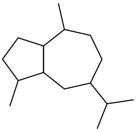
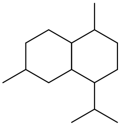
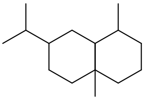
117.

	
А	**Б**
	
В	**Г**
	
$C_{18}H_{12}$	

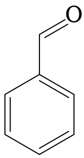
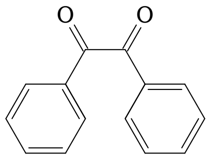
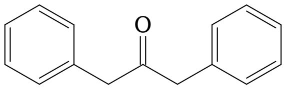
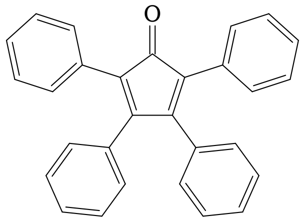
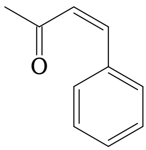
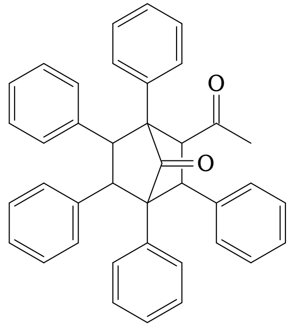
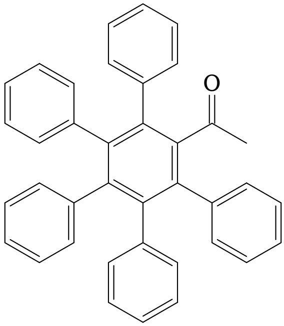
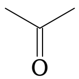
118. **А** — диэтиловый эфир, **Б** — этилацетат, **В** — этанол, **Х** — этоксиацетилен.

119. Образуется комплекс состава $CaAl(OH)$ (ализарин)$_2 \cdot 6H_2O$.

120.

				
Акоран	Амброзан	Гвайан	Кадинан	Селинан

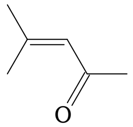
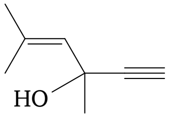
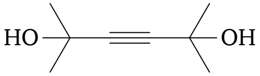
121.

	
X	**Y**
	
Q	**P**
	
W	**R**
	
G	**Z**

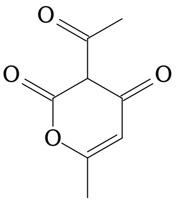
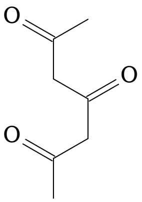
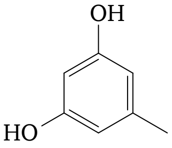
122. **X** — $HC{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}SiEt_3$, **Y** — $H(C{\equiv}C)_{16}H$.

123. **X** — этилацетат. Последовательность стадий: б), г), в), а).

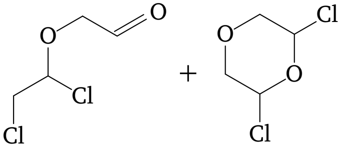
124. **А** — ацетон, **Б** — CaC_2, **Г** — ацетилен, **Д** — $Ca(OH)_2$.

		
В	**Е**	**К**

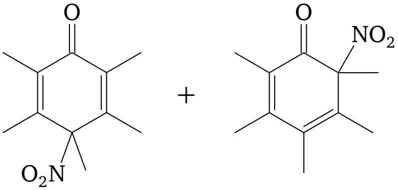
125.

		
Димер	$C_7H_{10}O_3$	$C_7H_8O_2$

126.



127.



128. **А** — бензол, **Б** — *трет*-бутилбромид, **В** — *пара*-ди-*трет*-бутилбензол.

129. 3,00 г первичного пентанола и 13,00 г вторичного пентанола.

130. 3,5 л метана и 10,5 л метиламина.

131. а) 2-метилоктан; б) 4-метилоктан; в) 2,5-диметилгептан.

132. а) Через глиоксаль; б) через пинаколин и иодоформную реакцию; в) через ацетальдегид.

133. Сульфат этиламина и нитрит бария.

134. Азометан.

135. **А** — *трет*-бутиламин.

136. Акролеин.

137. HCN и $CH_2{=}CHCOOH$.
138. **X** — глюкоза.
139. Мезитилен.
140. Дихлорфуран.
141. **A** — пропаргиловый спирт.
142. **X** — ацетальдегид, **Y** — глиоксаль, **S** — родизоновая кислота.

Органическая химия, уровень 3

Задачи

1. Два сложных эфира *орто*-нитрокоричной кислоты восстанавливают водородом (H_2, 1 атм, этанол, температура кипения, Pd/C). Этиловый эфир даёт продукт состава C_9H_7NO, а *трет*-бутиловый — $C_{13}H_{19}NO_2$. Нагревание последнего продукта приводит к C_9H_9NO. Если восстановление проводить гидросульфидом натрия в этаноле, то этиловый эфир даёт тот же продукт, а *трет*-бутиловый даёт продукт состава $C_{13}H_{15}NO_2$, который при нагревании разлагается с образованием $C_9H_7NO_2$. Последний продукт, в отличие от всех остальных, обладает выраженными кислотными свойствами. Объясните, как протекают эти превращения и в чём причина таких различий между этиловым и *трет*-бутиловым эфирами.

2. Два ароматических соединения бензольного ряда **А** и **Б** содержат по 25,93 % азота. Оба соединения вступают в реакцию с азотистой кислотой с образованием изомерных соединений **А1** и **Б1**, содержащих по 35,29 % азота. Эти соединения сильно различаются по химическим свойствам. Соединение **А1** при фотохимическом разложении в присутствии аммиака даёт смесь двух продуктов — **Б** и изомерного ему неароматического гетероциклического соединения **А2**. Соединение **А1** при обработке 80 %-ной серной кислотой с последующей нейтрализацией даёт бензольное ароматическое соединение **А3** с 12,84 % азота. Соединение **Б1** термически и химически более инертно. С концентрированными кислотами — азотной или серной — **Б1** вступает в реакцию электрофильного замещения, восстановление алюмогидридом приводит к **Б**, окисление кислым раствором перманганата даёт продукт состава $C_4H_3N_3O_4$. Найдите вещества и опишите механизмы реакций с участием **А1**.

3. При восстановлении нитробензола безводным хлоридом олова(II) в уксусном ангидриде с высоким выходом образуется *пара*-хлорацетанилид. Опишите механизм реакции.

4. Интересное с теоретической точки зрения соединение **X** можно получить исходя из фталимида (**A**) следующим образом (ТАС — тетраацетат свинца):

A + $NH_2Cl(NaHCO_3)$ → **Б**;

Б + C_2H_4 + ТАС → **В**;

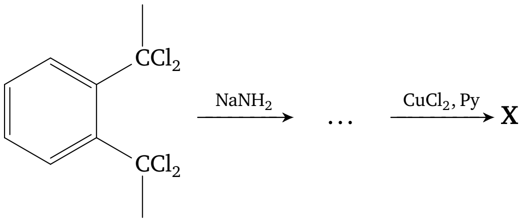
В + N_2H_4 → **Г** + **Д** (изомер **Б**);

Г + ТАС + C_2H_4 → **X**($C_4H_8N_2$).

Нагревание вещества **X** приводит к его изомеризации в гидразид ацетальдегида. Напишите уравнения реакций. Рассмотрите эту схему синтеза, используя вместо этилена пропилен. Какие изомеры будут существовать для аналога **X** в этом случае?

5. Соединение $C_5H_3NBr_2$ обработали амидом калия в жидком аммиаке. Полученный продукт при полном гидрировании даёт 1,5-диаминопентан. Определите структуру исходного вещества и промежуточного продукта.

6. Интересный углеводород **X** может быть получен в две стадии по следующей схеме:



$(\omega(C) = 96{,}77\,\%)$.

Гидрирование углеводорода **X** (водород, Pd/C, 100 °C, 200 атм) наряду с ожидаемым продуктом ($\omega(C) = 90{,}91\,\%$) даёт ещё два. В одном из них $\omega(C) = 94{,}49\,\%$ и соотношение ароматических и алифатических протонов по ПМР — 5 : 2, причём в алифатической области синглет. В другом $\omega(C) = 93{,}75\,\%$, причём соотношение ароматических и алифатических протонов — 5 : 3 и в алифатической области мультиплет и три дублета. Найдите структуры всех веществ.

7. Оптически активное соединение **X** ($\omega(C) = 35{,}91\,\%$) гидролизуется водой и при этом теряет оптическую активность. При сольволизе этанолом получается продукт с $\omega(C) = 45{,}71\,\%$ и при этом оптическая активность сохраняется (происходит обращение конфигурации хирального центра). Нагревание продукта гидролиза **X** приводит к его разложению на не содержащее углерода вещество **Y** и газ **Z** с плотностью по водороду 21. С невысоким выходом **X** можно получить так:

Y + PCl_5 → **A** + …;

Z + H_2O → **Б** + **В**;

А + **Б** + **В** → **X** + ...

Найдите вещества и напишите уравнения, объясните причины потери или сохранения оптической активности.

8. Рассмотрите реакции фурана и оксазола с малеиновым ангидридом при кипячении в бензоле. Обе реакции идут аналогично и приводят к идентичным продуктам. Конечный продукт, получающийся по этой реакции из фурана, имеет значительно более простые методы синтеза, однако вторая реакция представляет значительный синтетический интерес. Какая группа соединений становится доступной для синтеза по этой реакции?

9. 0,78 г бензола реагирует при нагревании с 10,08 г простого вещества **X** с образованием 672 мл (н. у.) газа **Г** и твёрдого вещества **Y**. Последнее растворили в соляной кислоте, и при этом выделилось 2,688 л (н. у.) эквимолярной смеси двух газов, имеющей плотность по водороду 4,5. Найдите вещества.

10. Из циклопентанона можно синтезировать циклобутанкарбоновую кислоту следующим образом:

C_5H_8O + BuONO → **A**;

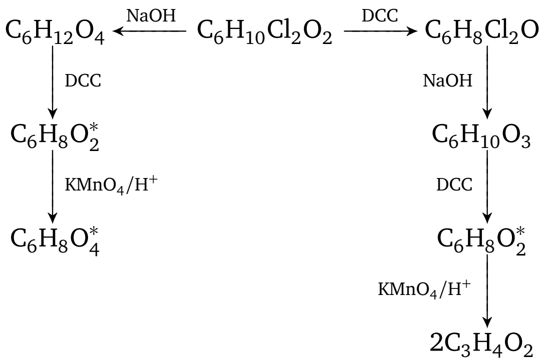
A + NH_2Cl → **B**;

B $\xrightarrow{h\nu}$ **C**;

C + H_2O → C_4H_7COOH.

Какие вещества получаются на каждой стадии? Какой продукт является самой большой (по выходу) примесью в фотохимической реакции?

11. Расшифруйте цепочку (DCC — дициклогексилкарбодиимид, * обозначает вещества, имеющие конформации кресло-ванна, вещества с одинаковой брутто-формулой — изомеры):



12. Нитроэтанол при реакции с фураном в присутствии пиридина образует нитробензол. Приведите механизм процесса. Какой продукт в этих условиях образуется из динитроэтанола?

13. Изопреноид **А** (ω(C) = 71,43 %) содержится в некоторых эфирных маслах. Это жидкость с неприятным удушливым запахом. При 130 °C **А** разлагается с саморазогревом, в присутствии сильных кислот взрывается, применяется как инициатор полимеризации. ПМР имеет следующий вид: 0,77 м. д. — два дублета (6H), 1,34 м. д. — синглет (3H), 1,66–1,77 м. д. — мультиплет (3H), 3,05 м. д. — мультиплет (2H), 6,26 м. д. — дублет (1H), 6,57 м. д. — дублет (1H). Найдите структуру изопреноида **А**. За счёт какой реакции он образуется в природе? Напишите уравнение реакции его расщепления в присутствии растворов кислот.

14. Нагревание 15,00 г меламина (1,3,5-триазин-2,4,6-триамин, $C_3N_3(NH_2)_3$) приводит к выделению аммиака и образованию 12,98 г вещества **X**. Напишите уравнение реакции.

15. Лекарственный препарат ноотропил имеет брутто-формулу $C_6H_{10}N_2O_2$. Под действием водного раствора NaOH при нагревании он подвергается гидролизу с образованием аммиака и соли состава $C_6H_9NO_4Na_2$. В ПМР-спектре соответствующей кислоты присутствуют сигналы четырёх CH_2-групп: 3,13 м. д. — синглет, 2,65 и 2,19 м. д. — триплеты, 1,76 м. д. — квинтет. Найдите структуру ноотропила.

16. Из соединения **А** можно осуществить синтез пяти других соединений по схемам, указанным ниже. В скобках приведена массовая доля углерода в каждом из соединений:

A (0,3871) + H_2(Pd) → … ; … + Br_2(H_2O) → **X** (0,2535);
A + NH_3 → **A1**;
A1 + NaClO → **Y** (0,3978);
A1 + NaHS → … ; … + HCOOH → **Z** (0,5153);
A1 + HNO_3(H_2SO_4) → **W** (0,3158);
A + NaHS → … ; … + HCOOH → **Q** (0,4667).

Найдите вещества, напишите уравнения.

17. Два углеводорода вступают в реакцию присоединения, образуя углеводород C_7H_8 (**А**). При нагревании **А** изомеризуется в **Б**. Известно, что оба исходных углеводорода и **А** обесцвечивают одинаковое количество бромной воды, а **Б** — в 1,5 раза больше (в расчёте на 1 моль углеводорода). Фотохимическая изомеризация углеводорода **А** приводит к углеводороду **В**, не обесцвечивающему бромную воду. Найдите углеводороды. Какие ещё углеводороды можно получить изомеризацией углеводорода **А** и в каких условиях?

18. Органическое вещество **X** — летучая жидкость. Это широко используемый растворитель, и он претерпевает интересное превращение при нагревании при 200 °C с большим избытком водного аммиака в автоклаве. Если взять 1,70 г жидкости **X** и полученный после реакции раствор упарить, то остаётся 2,77 г твёрдого остатка (ω(C) = 4,33 %), который является смесью двух аммониевых солей, а газ, выделяющийся при упаривании наряду с аммиаком, содержит ещё 0,31 г другого летучего вещества, обладающего основными свойствами. Найдите **X**, опишите механизм реакции.

19. Вещество **А** природного происхождения легко растворяется в воде, раствор концентрацией 1 моль/л имеет pH около 5. Этот раствор обесцвечивает бромную воду, при этом выпадает осадок **Б**. Известно, что 10,00 г 5 %-ного раствора **А** в воде может обесцветить 16,53 г 2 %-ной бромной воды, причём масса осадка **Б** составит 0,496 г (растворимость вещества в воде пренебрежимо мала). Взаимодействие раствора **А** с избытком свежеприготовленного никеля Ренея приводит к получению чистого раствора вещества **В**, которое также может быть выделено из животного или растительного сырья. При этой реакции из 5 %-ного раствора **А** получается примерно 3,7 %-ный раствор **В** и pH раствора поднимается примерно до 6. Найдите вещества и напишите уравнения реакций (учтите, что в данном случае никель Ренея — не катализатор, а реагент!).

20. Дана схема превращений:

$$C_6H_8N_2\ (\mathbf{А}) \xrightarrow{\text{(перегруппировка в присутствии сильного основания)}} C_6H_8N_2\ (\mathbf{Б});$$

$$C_6H_8N_2\ (\mathbf{А}) + H_2 \xrightarrow{\text{изб. Ni}} C_6H_{16}N_2\ (\mathbf{В})$$

(ПМР продукта **В**: 2,6 м. д. — триплет (4H), 1,4 м. д. — мультиплет (8H), остальное — в обмене);

$$C_6H_8N_2\ (\mathbf{Б}) + H_2 \xrightarrow{\text{изб. Ni}} C_6H_{14}N_2\ (\mathbf{Г})$$

(ПМР продукта **Г**: сложные мультиплеты, разбиты на две области 2,6–2,8 м. д. — 3H и 1,6–1,9 м. д. — 7H, остальные протоны — в обмене).

Найдите вещества.

21. Дана цепочка превращений:

$$C_6H_5COH \rightarrow C_9H_8O \rightarrow C_9H_{10}O \rightarrow C_9H_9Br \rightarrow$$
$$\rightarrow C_{15}H_{14}O \rightarrow C_{15}H_{14}O \rightarrow C_{15}H_{14}O.$$

ПМР последнего соединения имеет следующий вид: 6,6–7,4 м. д. — мультиплет (9H); 3,93 м. д. — триплет (1H); 3,81 м. д. — квадруплет триплетов (2H); 1,97 м. д. — мультиплет (2H). Определите структуры всех веществ.

22. Реакция фенилаланина с уксусным ангидридом в присутствии ацетата натрия протекает в мольном соотношении 1 : 3 и сопровождается выделением углекислого газа. ПМР полученного соединения имеет следующий вид: 7,58 м. д. — синглет (1Н); 7,34 м. д. — мультиплет (5Н), 4,82 м. д. — два дублета квадруплетов (1Н); 2,93 м. д. — мультиплет (1Н), 2,73 м. д. — мультиплет (1Н), 2,13 м. д. — синглет (3Н), 1,93 м. д. — синглет (3Н). Определите структуру продукта.

23. Навеска 1,000 г органического вещества **X** при сгорании даёт 886 мл углекислого газа, 0,254 г воды и 0,437 г твёрдого остатка тёмно-серого цвета. При обработке того же количества вещества **X** разбавленной серной кислотой выделилось 316 мл газа, сгорание которого требует 158 мл кислорода (все объёмы газов измерены при нормальных условиях). Кроме газа образовались водный раствор соли **A** и легкокипящая жидкость **Z**. Металл, содержащийся в веществе **X** и соли **A**, может реагировать с легкокипящей жидкостью **Z** при 300 °C с образованием металлоорганического соединения **Б** и выделением водорода. Определение молекулярной массы вещества **X** по осмотическому давлению его растворов даёт для разных органических растворителей значения 320–340. Определите вещества, опишите строение и природу химической связи в **X**.

24. Объясните следующие факты.

1. При реакции фурана с ацетоном в присутствии раствора кислоты образуется полимерный продукт, а если заменить кислоту на перхлорат лития, то основной продукт имеет молекулярную массу 432.
2. Цианид никеля катализирует тетрамеризацию ацетилена, комплекс цианид никеля — трифенилфосфин 1 : 1 катализирует тримеризацию, а комплекс цианид никеля — фенантролин на ацетилен не действует.

25. Странная жидкость **X** (индивидуальное соединение) содержит 28,15 % углерода по массе. Вещество перегоняется с разложением при 165 °C. При выдерживании на воздухе жидкость сначала ведёт себя спокойно, затем начинает появляться белый дымок, а затем следует вспышка, после которой остаётся облако коричневого дыма. С водой жидкость реагирует медленно — обычно несколько часов, и окончание реакции можно определить по прекращению характерного хруста. Найдите вещество и объясните автокаталитический характер процесса взаимодействия вещества с воздухом, если известно, что продуктами реакции с кислородом воздуха являются только коричневый дым, углекислый газ и вода. Сделайте предположение о причине «хруста» при реакции с водой.

26. Дана схема превращений:

$$C_6H_6 + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+},\ 60\%\ H_2SO_4,\ 100\,°C} C_6H_8O;$$

$$C_6H_8O + H_2 \xrightarrow{\text{полное гидрирование}} C_6H_{12}O;$$

$$C_6H_8O + H_2 \xrightarrow{Ni,\ Al_2O_3,\ 400\,°C} C_6H_{12}.$$

(ПМР имеет следующий вид: 1,85 м. д. — мультиплет (1H), 1,45 м. д. — мультиплет (6H), 1,12 м. д. — мультиплет (2H), 0,88 м. д. — дублет (3H).)

Найдите вещества и напишите механизмы реакций.

27. Обратимся к истории исследования адамантана и его производных. Впервые попытку синтетического получения адамантана предпринял Меервейн в 1924 г. Он провёл конденсацию формальдегида с диметилмалоновым эфиром и получил бициклическое соединение состава $C_{17}H_{20}O_{10}$, которое является тетраметиловым эфиром и получило название «эфир Меервейна». Но только через 17 лет удалось довести идею Меервейна до успешной реализации. Под действием метилата натрия эфир частично декарбоксилировали, затем полученный продукт превратили в динатриевое производное, и оно при реакции с дибромметаном дало соединение состава $C_{14}H_{16}O_6$ с адамантановым скелетом. Оно превращалось в адамантан в две стадии — сначала проводили восстановление щелочным гидразином, затем — декарбоксилирование нагреванием с медью. Позже метод модифицировали с целью получения из эфира Меервейна адамантантетракарбоновой кислоты с высоким выходом. Из эфира Меервейна синтезировали динатриевое производное, затем проводили реакцию с дибромметаном, далее восстанавливали продукт сначала водородом с присутствии PCl_3 на платине, затем водородом на никеле. Получали целевой продукт с выходом до 50 %. Напишите уравнения реакций.

28. Ароматический углеводород (простейший представитель этого ряда) имеет следующий ПМР-спектр: 7,37 м. д. — мультиплет (2H), 7,91 м. д. — мультиплет (2H), 8,32 м. д. — синглет (1H). Этот углеводород подвергается лёгкой фотодимеризации с образованием углеводорода со следующим ПМР-спектром: 7,18 м. д. — мультиплет (2H), 7,32 м. д. — мультиплет (2H), 4,97 м. д. — синглет (1H). О каком углеводороде идёт речь? Сделайте отнесение сигналов.

29. Взаимодействие фенола с кислотой **X** (катализатор — $ZnCl_2$) приводит к соединению $C_9H_6O_3$ (**А**), которое при гидрировании на платиновом катализаторе в присутствии кислоты при нормальных условиях даёт соединение $C_9H_8O_2$ (**Б**). Обработка соединения **Б** сначала щёлочью, а потом диметилсульфатом даёт $C_{11}H_{14}O_3$. Метилирование соединения **А** борфторидом триметилоксония даёт борфторид

катиона состава $C_{11}H_{11}O_3^+$. Найдите вещества и напишите уравнения реакций.

30. Имеющий значительное практическое применение органический растворитель **X** имеет следующий ПМР-спектр: 1,58 м. д. — сложный мультиплет (1H), 1,06 м. д. — дублет (6H), 0,94 м. д. — синглет (9H), 0,9 м. д. — дублет (2H). Растворитель **X** может быть получен двухстадийным синтезом из растворителя **Y**, причём продукт первой стадии, который самостоятельного применения не нашёл, имеет следующий спектр: 1,05 м. д. (9H), 1,7 м. д. (6H), 5,1 м. д. (1H) — все синглеты. Найдите растворители.

31. В задаче идёт речь о разработанном в конце XX в. универсальном методе синтеза различных гетероциклических кетонов с выходами не ниже 80 %. Разработка этого метода стала возможна благодаря открытию весьма простого метода синтеза вещества **X** состава C_2H_8NOCl. Это вещество было известно и ранее, но как экзотический продукт. Новый метод синтеза позволил нарабатывать его в многокилограммовых количествах и сделал его доступным химическим реактивом. Метод синтеза гетероциклических кетонов описывается следующей схемой (Het–Br обозначает гетероциклические бромпроизводные, в которых бром соединён непосредственно с углеродом гетероциклического кольца, — диазолы, диазены, тиофены, фураны, оксазолы, тиазолы и т. д.):

$$\mathrm{RCOOH} + (\mathrm{COCl})_2 \xrightarrow{\text{катализатор — триэтиламин}} \mathbf{A};$$

$$\mathbf{A} + \mathbf{X} + \mathrm{NEt_3} \rightarrow \mathbf{B};$$

$$\mathbf{B} + \mathrm{Het{-}Br} + \mathrm{Mg(Et_2O)} \rightarrow \ldots;$$

затем гидролиз → RCOHet.

Вещества **B** практически всегда представляет собой неперегоняющиеся бесцветные или слабожёлтые масла.

1. Предположите структуру вещества **X** и приведите механизмы реакций.
2. Из-за структуры вещества **X** наблюдаются очень высокие выходы. Как это объяснить, если для других синтезов кетонов из карбоновых кислот через реактивы Гриньяра выходы — от низких до умеренных?
3. Новый метод синтеза **X** основан на использовании многотоннажного органического вещества и одного неорганического реактива и соляной кислоты. Главной трудностью этого синтеза является отделение целевого продукта от побочного состава CH_6NOCl. Опишите метод синтеза и предложите способ разделения продуктов.

4. Для каких целей могут использоваться целевые гетероциклические кетоны?

32. Анилин в присутствии карбоната калия легко реагирует с галогенпроизводным состава $C_3H_4Cl_2$ с образованием $C_9H_{10}NCl$. Этот продукт в присутствии кислотного катализатора теряет HCl с образованием одного из изомеров метилиндола. Напишите уравнения реакций.

33. Метилвинилкетон и этилвиниловый эфир реагируют между собой в присутствии каталитических количеств гидрохинона. Полученный продукт кипятят с разбавленной уксусной кислотой, а затем с хлоридом гидроксиламина с образованием вещества состава C_6H_7N. Напишите весь синтез. Какова роль гидрохинона в первой реакции?

34. 2-метил-3-фенил-3-аллилазирин фотохимически изомеризуется в дизамещённый индол. Напишите уравнение и механизм реакции.

35. Синтез карбоновой кислоты $C_9H_6O_3$ из кумарина производится следующим образом: 1) обработка бромной водой; 2) обработка спиртовой щёлочью; 3) подкисление. Напишите уравнения реакций.

36. При действии бутилнитрата на циклогексанон в растворе жидкого аммиака в присутствии амида калия образуется осадок соли, содержащей 29,55 % калия. Подкисление этой соли даёт вещество, содержащее 17,28 % азота. Найдите вещества и опишите механизм второй реакции.

37. Твёрдое органическое вещество **X** при нагревании разлагается на 8,0 г термически стабильного остатка и 22,4 л газа с $D(H_2) = 14$. При криоскопическом определении молекулярной массы вещества **X** в инертном растворителе получается значение 135–145. Ближайший гомолог вещества **X** массой 44 г разлагается на 28 г твёрдого остатка и 22,4 л газа. Этот твёрдый остаток при более сильном нагревании выделяет 11,2 л водорода. Оставшиеся 27 г остатка при обработке водой дают газовую смесь с плотностью по водороду 5, объём которой 33,6 л. Все объёмы измерены при нормальных условиях. Найдите все вещества и объясните наблюдения.

38. Твёрдое, высокоплавкое органическое вещество с массовой долей углерода 70,59 % жёлто-зелёного цвета, молекула которого имеет плоское строение, восстанавливается иодоводородом в бесцветное вещество с массовой долей углерода 69,90 %. Вещество в растворе обладает свойствами окислителя и, в частности, растворяет медный порошок с образованием соли, в которой массовая доля углерода равна 53,73 %. Медная соль вступает в обменную реакцию с иодидом лития с выпадением осадка иодида меди. Литиевая соль (массовая доля углерода 68,25 %) может быть также получена действием на иодид лития исход-

ного жёлто-зелёного вещества. Синтез исходного вещества осуществляют исходя из двух органических веществ состава $C_6H_8O_2$ и $C_3H_2N_2$ в три стадии. Найдите вещества и напишите уравнения реакций.

39. Существует в принципе только четыре незамещённых ароматических соединения с простейшей формулой C_3H_2S. Три из них выделены, а четвёртый изомер выделен только в виде полностью замещённого фенильного производного, и поэтому его ПМР недостаточно информативен для выводов о строении молекулы. Жёсткое гидрирование двух из трёх соединений даёт один и тот же алкан, а третьего — изомерный ему линейный алкан. ЯМР ^{13}C четвёртого соединения позволяет заключить, что его строение существенно отличается от трёх остальных. Найдите вещества.

40. Металлоорганическое соединение **А** (достаточно распространённый органический реактив в научных исследованиях, применяется обычно в виде растворов) и соль органической кислоты **Б** (некоторые другие производные этой кислоты — тоже популярные реагенты) содержат один и тот же металл. Реакция **Б** с избытком **А** приводит к газу **Г**, металлоорганическому соединению **В** и соли неорганической кислоты **Д**. Вещество **Г** не содержит металла, а массовые доли металла в **А**, **Б**, **В** и **Д** равны соответственно 10,94 %, 4,27 %, 9,59 % 14,89 %. Найдите вещества, напишите механизм реакции.

41. Простейший представитель класса соединений **Б** получается из простейшего представителя другого класса соединений **А** по следующей схеме:

А + CH_3Br(изб.) → **В**;

В + $BaCO_3$ → **Б**.

Указанные в схеме продукты — единственные органические продукты этих реакций. Из 1,00 г вещества **А** по этой схеме образуется 2,64 г вещества **В**, а из него 1,56 г вещества **Б**. При нагревании **Б** перегруппировывается в продукт **Г**, который, в отличие от **Б**, при обработке щёлочью в водном растворе даёт метанол (0,427 г). Найдите вещества.

42. Вещество состава C_6H_7N при кипячении с избытком уксусного ангидрида даёт соединение $C_{12}H_{11}NO_2$, которое при нагревании в разбавленной водной кислоте с последующим подщелачиванием даёт соединение C_8H_7N, представляющее собой незамещённый конденсированный гетероцикл. Напишите уравнения реакций.

43. Необычный метод синтеза N-замещённых изоиндолов заключается в следующем: соединение состава $C_7H_4N_2O_2$ при небольшом нагревании реагирует с N-замещённым пирролом с образованием

промежуточного вещества **X**. Далее поступают двумя способами. Иногда изоиндол образуется при термическом разложении **X**. Но чаще **X** мягко гидрируют, а только потом разлагают при нагревании. Это приводит к более высоким выходам. Опишите метод. Объясните причину повышения выхода после гидрирования.

44. Углеводород **X** способен присоединить 2 моль брома. Присоединение 1 моль брома даёт смесь двух дибромпроизводных, отличающихся положением атомов брома. Действие на любое из этих дибромпроизводных избытка этанола и карбоната калия при нагревании приводит к одной и той же смеси монобромзамещённого простого эфира (**Y**) и диэтилового простого эфира диола. Действие на **Y** спиртовой щёлочи с последующим мягким кислотным гидролизом приводит к метилвинилкетону. Найдите вещества.

45. Известно, что промышленный синтез бензола в случае избытка толуола проводят деалкилированием толуола водородом в присутствии оксидных катализаторов при температурах 600–700 °C. При этом, однако, образуется ряд примесных продуктов, легко отделяемых перегонкой: 1) кристаллическое вещество с температурой кипения 255 °C, простейшая формула — C_6H_5; 2) три изомерных углеводорода с температурой кипения от 330 до 370 °C, простейшая формула — C_9H_7. При длительном кипячении в присутствии хлорида алюминия эти три изомера отщепляют водород и превращаются в углеводород с простейшей формулой C_3H_2. Легче всего отщепляет водород легкокипящий изомер. Исследование кинетики реакции дегидрирования легкокипящего изомера показало, что скорость выделения водорода снижается примерно в 10 раз по сравнению с начальной за первые 8 минут, а затем скорость выделения водорода достаточно точно подчиняется кинетике первого порядка и за 4 часа выделяется 98 % от расчётного количества водорода. Найдите вещества, опишите кинетику дегидрирования. Что можно сказать о термодинамической стабильности изомеров?

46. Механизм самопроизвольной тримеризации алкинов отличается от каталитического и обычно приводит к 1,2,3-тризамещённым производным бензола. Известно, что в такую реакцию легче вступают алкины, содержащие сильные электроноакцепторные заместители. В этом случае удаётся ввести в три соседних положения даже *трет*-бутильные группы, например при тримеризации *трет*-бутилфторацетилена. При использовании катализатора (комплексов никеля или платиновых металлов) образуется преимущественно 1,2,4-изомер (80–90 %), причём в этом случае для некоторых метал-

лов удалось выделить промежуточные комплексы, в состав которых формально входят две молекулы алкина, но по спектрам ИК и КР в них нет тройной связи. Предложите механизмы этих процессов.

47. Реакция бензола с трифторидом брома в присутствии эфирата трифторида бора даёт кристаллическое вещество **X**, содержащее 24,92 % брома. Это вещество — сильнейший алкилирующий реагент (с ртутью образует дифенилртуть). Вещество **X** алкилирует даже нитробензол на холоде, причём образуется продукт кинетического контроля, в котором бензольное кольцо не алкилировано. Найдите вещество и продукты реакций.

48. Предложите механизм фотохимической перегруппировки 1,3-диметил-1,2-диазола в 1,2-диметил-1,3-диазол.

49. При кристаллизации из хлороформа вещества **X** выпадают кристаллы следующего состава: C — 68,4 масс. %, H — 6,21 %, Cl — 9,06 %, остальное — кислород. Эти кристаллы можно разделить на оптические антиподы. Каждый из антиподов разлагается при нагревании до 80 °C. Твёрдый продукт разложения любого из антиподов имеет следующий состав: C — 75,00 %, H — 6,82 %, остальное — кислород. Этот продукт также оптически активен и является сложным эфиром, на омыление 1 моль которого необходимо 6 моль щёлочи. Раствор, полученный после омыления, при подкислении выделяет единственный органический продукт следующего состава: C — 68,04 %, H — 7,22 %, остальное — кислород. Его ПМР (в дейтерометаноле) имеет следующий вид: 7,1 м. д. — дублет (1H), 6,7 м. д. — дублет (1H), 3,5 м. д. — мультиплет (1H), 2,6 м. д. — синглет (3H), 1,2 м. д. — дублет (6H). Это вещество не обладает оптической активностью и при пиролизе даёт среди прочих продуктов **X**. Найдите вещества.

50. Циклодекан можно получить в две стадии из циклогексанона. Предложите синтез, если известно, что на второй стадии параллельно с целевым продуктом образуются ещё углекислый газ и лактон 11-гидроксиундекановой кислоты.

51. Два изомерных углеводорода **А** и **Б** очень легко вступают в реакцию присоединения 1 : 1 с образованием углеводорода **В**. Все углеводороды обесцвечивают бромную воду, причём объёмы бромной воды, обесцвечиваемой равными массами углеводородов **А**, **Б** и **В**, относятся как 4 : 2 : 1. ПМР вещества **В**: 0,26 м. д. — сложный мультиплет (4H), 1,4 м. д. — квадруплет (1H), 1,52 м. д. — квадруплет (1H), 2,1 м. д. — сложный мультиплет (4H), 5,32 м. д. — мультиплет (1H), 5,62 м. д. — мультиплет (1H). Найдите углеводороды. Объясните появление квадруплетов при 1,4 и 1,52 м. д.

52. Интересный, но сейчас практически не применяемый способ получения органических соединений некоторого класса заключается во взаимодействии органической соли **Щ** не существующей в свободном виде водородной кислоты **X** с избытком аммиака. При этом образуются целевой продукт **Ъ** и параллельно соль **Y** (ω(H) = 4,08 %) в соотношении 1 : 3. Известно, что это же соединение (**Ъ**) можно получить практически из любой соли, содержащей тот же катион, что и **Щ**, с натриевой солью кислоты **Ы**, неустойчивой в свободном виде и ядовитой. При этом считается, что в последней реакции в качестве промежуточного продукта участвует замещённый гетероцикл, в свободном виде не полученный. Найдите все вещества.

53. Вещество **X** (ω(H) = 3,05 %, ω(N) = 17,77 %) получают по следующей схеме:

А + $HNO_3(H_2SO_4)$ → **Б** — нитрование в жёстких условиях;

ω_C(**А**) = 64 %, ω_C(**Б**) = 29,09 %;

Б + **Y** → **В** — конденсация; ω_C(**Y**) = 78,26 %.

Затем вещество **В** при взаимодействии с неорганическим веществом **Z** (ω(O) = 13,4 %) даёт окрашенный раствор, из которого **X** можно выделить упариванием и очистить перекристаллизацией. Что такое **X**, **Y** и т. д.?

54. Гетероциклическое соединение **X** получается в две стадии из *орто*-нитробензальдегида: 1) реакция с формамидом, 2) восстановление полученного продукта цинковой пылью в уксусной кислоте. Соединение **X** — сильное основание, но неустойчиво в разбавленных растворах сильных кислот. Известно, что единственным органическим продуктом реакции **X** с разбавленной соляной кислотой при кипячении является бензальдегид. Найдите **X** и напишите механизм реакции с соляной кислотой.

55. Вещества **А**, **Б**, **В** — изомерные сложные эфиры, кипящие ниже 100 °С. Эфир **А** неустойчив в воде, **Б** и **В** устойчивы. Продукты гидролиза эфира **А**, а также эфиры **Б** и **В** реагируют в условиях реакции серебряного зеркала, причём известно, что из 2,1 г любого из этих эфиров образуется соответственно 5,4 г осадка (**А**), 22,2 г осадка (**Б**), 6,0 г осадка (**В**). Известно также, что на нейтрализацию продуктов гидролиза 2,1 г эфира **А** требуется 2,0 г NaOH. Найдите эфиры и напишите уравнения реакций.

56. Два карбонильных соединения **А** и **Б** вступают в реакцию конденсации в присутствии этилата натрия с образованием смеси 2-нитрозо-3,4,5-триметилфенола и 4-нитрозо-2,3,5-триметилфенола в соотношении 4 : 1. Какие это соединения? Ответив на этот вопрос,

найдите формулы двух карбонильных соединений **В** и **Г**, которые при конденсации в указанных условиях дадут 2-нитрозо-3,5,6-триметилфенол в качестве единственного продукта.

57. Углеводород $C_{16}H_{14}$ (**X**), обесцвечивающий бромную воду, при растворении в концентрированной серной кислоте на холоде изомеризуется по двум направлениям в углеводороды **А** и **Б**. При этом **А** не обесцвечивает бромную воду, а **Б** обесцвечивает в два раза меньшее количество бромной воды, чем **X**. При нагревании в растворе в присутствии палладия на угле **А** образует углеводород $C_{16}H_{12}$ (**А1**), являющийся двухосновной кислотой, а **Б** в тех же условиях образует углеводороды $C_{16}H_{16}$ (**Б1**) и $C_{16}H_{12}$ (**Б2**), не обесцвечивающие бромную воду. Найдите углеводороды.

58. Соль **X** катализирует разложение раствора хлорида фенилдиазония при −3 °C. В процессе реакции соль **X** переходит в твёрдое вещество **X1** с содержанием углерода 55,92 % (по массе). Это вещество содержит небольшую примесь, отделяемую от основного компонента только хроматографически, которая содержит 49,32 % углерода. О каком процессе идёт речь?

59. Монооксим бензохинона при обработке метанольным раствором хлороводорода при комнатной температуре превращается в тетразамещённое соединение бензольного ряда, брутто-формула которого имеет вид $C_8H_{10}O_2NCl$. Определите продукт и напишите механизм.

60. Три органических соединения **А**, **Б** и **В** — продукты параллельных реакций при взаимодействии органического реактива **X** и органического растворителя **Y**. При обработке концентрированной серной кислотой при небольшом нагревании эти вещества образуют газовые смеси с плотностью по водороду 18, 16,67 и 16 (выход количественный). Две из трёх указанных смесей имеют одинаковый качественный состав, а третья содержит на один компонент меньше. Найдите вещества.

61. Соединения **А** и **Б** — простейшие стабильные представители соответствующих классов органических соединений. Они реагируют между собой, образуя соединение **В**, которое не является простейшим в своём классе. Исчерпывающее гидрирование 5,00 г вещества **В** водородом на никеле в присутствии воды даёт раствор, нейтрализация которого избытком соляной кислоты с последующим упариванием даёт 7,63 г твёрдого остатка, в котором массовые доли углерода, водорода и хлора соответственно равны 33,9 %, 10,17 % и 40,11 %. Найдите вещества. Предложите методы синтеза вещества **Г**, изомерного **В** и дающего при восстановлении те же продукты, и вещества **Д** —

простейшего представителя того же класса веществ, к которому относятся **В** и **Г**.

62. *Цис*-9,10-дигидронафталин при −60 °C фотохимически перегруппировывается в смесь четырёх изомеров, каждый из которых обесцвечивает бромную воду, причём количества бромной воды относятся как 2 : 3 : 5 : 5. Два последних вещества являются *цис-транс*-изомерами, а два других — структурные изомеры. Наиболее интересен второй из этих продуктов. Он получается также встречным синтезом при фотолизе циклооктатетраена параллельно с бензолом. Известно, что продуктом окисления кислым раствором перманганата первого вещества является тетракарбоновая кислота состава $C_{10}H_{10}O_8$, а из второго вещества образуются в тех же условиях циклопропантрикарбоновая кислота (полностью *цис*) и уксусная кислота. Напишите уравнения реакций и опишите их механизмы.

63. Метилтрихлорсилан реагирует с триэтаноламином с образованием соединения **X** состава $C_7H_{15}SiNO_3$, обладающего рядом необычных свойств. Во-первых, оно не реагирует с метилиодидом. Во-вторых, оно на три порядка более устойчиво к гидролизу по сравнению с силоксанами. В-третьих, связь кремний — углерод в нём подвержена расщеплению кислотами Льюиса. Объясните эти факты исходя из структуры молекулы продукта.

64. Расшифруйте схему превращений:

$C_6H_6O_2$ (**A**) → $C_6H_8O_2$ (**B**) → $C_5H_6O_4Na_2$ (**C**) → $C_7H_{12}O_4$ (**D**);

$C_6H_8O_2$ (**B**) → $C_6H_6O_3$ (**E**);

D + **E** → $C_{13}H_{14}O_5$ (**F**);

F + H_2 → $C_{13}H_{20}O_5$ (**G**);

G − H_2O → $C_{13}H_{18}O_4$ (**H**);

H + $KMnO_4(H^+)$ → $C_{13}H_{18}O_7$ (**K**);

K + CH_3OH → **L**;

L (CH_3ONa, CH_3OH) → **M** ($C_{14}H_{18}O_6$),

где **M** — производное бициклооктена.

65. Вещество $C_6H_4(OH)_2$ (один из изомеров) можно в одну стадию превратить в оптически неактивное вещество состава $C_{13}H_8O_4$, однако монометильное производное $CH_3C_6H_3(OH)_2$ в аналогичной реакции даёт вещество $C_{15}H_{12}O_4$, которое разделяется на два энантиомера. Напишите уравнения реакций и объясните причину появления оптической активности.

66. Двухосновная кислота **X** имеется в природе в виде залежей в прибрежных районах, причём её содержание в этих залежах доходит до 25 %. Именно это и является основным источником кис-

лоты для промышленных целей. В организме человека эта кислота присутствует в виде мононатриевой соли с массовой долей натрия 12,1 %. Жёсткий гидролиз этой кислоты в присутствии концентрированных кислот или щелочей приводит к углекислому газу, аммиаку и глицину. Одним из промышленно важных процессов использования этой кислоты является двухстадийный синтез: сначала окисление азотной кислотой, затем обработка избытком аммиака. В первой реакции образуется продукт состава $C_8N_5H_5O_6$, а во второй — $C_8H_{10}N_6O_7$. Последний продукт нашёл применение в качестве индикатора, существенным препятствием в применении которого является малая стойкость его водных растворов. Намного стабильнее его растворы в спирте в присутствии третичных аминов. Найдите вещества. Объясните двухосновность исходной кислоты **X** и нестабильность водных растворов индикатора. В титровании какого типа применяется этот индикатор?

67. Два вещества **А** и **Б** — изомеры состава $C_{10}H_6O_3$, в твёрдом виде или в виде растворов в апротонных растворителях они стабильны. В водном растворе **А** примерно за 1 час изомеризуется в **Б**. Алкилирование вещества **Б** метилиодидом даёт смесь двух монометильных производных. Вещества **А** и **Б** вступают в диеновый синтез и после окисления дают одно и то же вещество. Монометильные производные также вступают в диеновый синтез, но после окисления одного из них образуется тот же продукт, а другое даёт продукт, изомерный первому. Напишите уравнения реакций. Насколько быстрой реакцией является метилирование метилиодидом? (Дайте качественный ответ.)

68. Соединение **X** (массовая доля углерода 82,8 %) обладает свойствами сильного основания. Оно реагирует с газообразным хлороводородом, образуя гидрохлорид с массовой долей углерода 72,9 %. Вещество **X** нашло ряд интересных применений в синтезе. Например, при его реакции с C_6H_5COCl с последующим гидролизом промежуточного продукта образуется $C_6H_5C{\equiv}CH$. Синтез **X** проводят в две стадии по реакции, суммарно описываемой уравнением **А** + 4**Б** → **X** + 2**В**, причём массовые доли углерода в веществах **А** и **Б** равны соответственно 7,8 % и 82,4 %. Найдите вещества, напишите уравнения реакций и опишите их механизмы.

69. Два изомерных органических вещества **А** и **Б** при кипячении с раствором NaOH с последующей отгонкой образуют в остатке одно и то же неорганическое вещество — безводную соль **X**, масса которой составляет 1,127 г на 1,000 г взятых веществ **А** или **Б** (выход количественный). Одновременно с этим из отгона можно выделить 0,508 г

вещества **А1** или 0,365 г вещества **Б1**, являющихся ближайшими гомологами. Найдите вещества.

70. Навеска 1,000 г соединения **X** при сгорании образует только 0,6316 г CO_2, 0,2584 г H_2O и 0,7225 г несгораемого остатка **А**. Термическое разложение **X** приводит к потере 21,05 % массы при 150 °C и ещё 14,35 % массы при 250 °C. В остатке образуется твёрдое вещество **Б**, которое не изменяется при нагревании до 2000 °C. Если вещество **Б** поместить в трубку и через эту трубку при 200 °C пропустить хлор, то это приведёт к потере 44,07 % массы вещества в трубке с образованием в остатке вещества **А**. Определите **X**, напишите уравнения проведённых реакций.

71. Нагревание медной соли 2-иод-2'-этинилдифенила приводит к углеводороду **X** ($\omega(C) = 95{,}45\,\%$), который при окислении подкисленным раствором $KMnO_4$ даёт в качестве единственного органического продукта реакции кетон **Y** ($\omega(C) = 86{,}67\,\%$). Напишите уравнения реакций и предположите их механизмы. Какими интересными свойствами обладает **X**?

72. Углеводород **X** при реакции с избытком газообразного бромоводорода даёт смесь двух монобромпроизводных. При окислении **X** избытком подкисленного серной кислотой раствора $KMnO_4$ при нагревании не выделяется углекислый газ. При охлаждении полученного раствора выпадает в осадок белое, труднорастворимое в холодной воде вещество, имеющее состав $\omega(C) = 62{,}5\,\%$, $\omega(H) = 4{,}17\,\%$, $\omega(O) = 33{,}33\,\%$, причём 1,0 г этого вещества может прореагировать с 12,5 г 3,33 %-ного раствора NaOH. Найдите углеводород, напишите уравнения реакций.

73. Ответьте на следующие вопросы.

1. Гексафторбензол при реакции с ацетиленом под действием ультрафиолетового света образует гексафторциклооктатетраен. Опишите механизм реакции. Предскажите продукт реакции гексафторбензола с фенилацетиленом в тех же условиях.
2. Предложите способ получения 3,4-диэтилгексадиена-2,4 из пропановой кислоты и неорганических веществ в четыре стадии.
3. Предложите способ получения циклогександиона-1,2 из адипиновой, щавелевой кислот и этилового спирта и неорганических веществ в пять стадий.

74. Тримеризация CH_3CN в отличие от HCN и большинства других нитрилов не приводит к триазену. Получающееся при этом вещество является аминопроизводным другого гетероцикла. Объясните с химической точки зрения уникальность ацетонитрила в этой реакции.

75. Вещество $C_4H_6O_5$ в олеуме превращается в $C_6H_4O_4$. Это соединение при нагревании в присутствии меди легко теряет углекислый газ, а под действием аммиака превращается в соединение $C_6H_5NO_3$, нитрование которого приводит к $C_5H_3N_3O_5$. Найдите вещества.

76. Углеводород $C_{12}H_{10}$ реагирует с $FeCl_2$ в присутствии BuLi с образованием соединения $C_{24}Fe_2H_{16}$, существующего в виде *цис-транс*-изомеров. Напишите уравнение реакции.

77. Группа дубящих веществ природного происхождения биохимически происходит от галловой кислоты и углеводов. Так как растительное сырьё для их выделения в условиях России весьма ограничено (вещества присутствуют только в южных растениях: эвкалипте, гранате, кожуре грецкого ореха — и определяют их вяжущее действие), значительный интерес представляет их синтетическое получение. В две стадии из галловой кислоты без использования других органических веществ получают четырёхосновную эллаговую кислоту ($C_{14}H_6O_8$). Молекула эллаговой кислоты имеет полностью плоское строение, а её константы диссоциации удовлетворяют условию: $K_1 \sim K_2 \gg K_3 \sim K_4$. Действие избытка щёлочи на эллаговую кислоту при нагревании приводит к осмолению. Дубящие вещества получают, нагревая эллаговую кислоту с углеводами в присутствии каталитических количеств сильных кислот. Так, при реакции с глюкозой образуется вещество состава $C_{20}H_{18}O_{14}$, причём полученное вещество восстанавливает оксид серебра и Фелингов раствор, но не даёт озазона при реакции с фенилгидразином. По данным ЯМР, два ароматических протона эллаговой кислоты идентичны, а в конечном продукте сильно различаются. Найдите структуры продуктов. Объясните, почему дубящие вещества, производящиеся от эллаговой кислоты, образуются именно в южных растениях.

78. С точки зрения электронного строения соответствующих металлоценов переходных металлов IV периода определите, о каком металлоцене идёт речь в каждом случае.

1. Металлоцен **А** реагирует с водой с выделением водорода и образованием раствора, имеющего щелочную реакцию. Полученный раствор даёт осадок труднорастворимого борфторида, а полученная соль обладает устойчивостью к окислению — выдерживает даже царскую водку.
2. Металлоцен **Б** в отличие от большинства других имеет ионное строение и разлагается водой на циклопентадиен и соответствующий гидроксид.
3. Металлоцен **В** устойчив к нагреванию до 400 °C и вступает в реакции электрофильного замещения.

4. Металлоцен **Г** более устойчив к окислению по сравнению с **А**, но медленно окисляется на воздухе и присоединяет иод в мольном соотношении 1 : 1.
5. Металлоцен **Д** образуется через промежуточное соединение **Д1**, в котором циклопентадиеновые кольца не параллельны. Соединение **Д1** образуется в качестве единственного продукта при реакции металла и циклопентадиена при нагревании.

79. Нециклическое соединение **А** состава $C_2H_2N_2SO_5K_2$ получают действием нейтрального раствора перманганата калия на незамещённое гетероциклическое соединение **Б** при 100 °C. Химические свойства соединения **А** следующие. Действие концентрированной азотной кислоты на холоде даёт N_2O (2 моль на 1 моль соединения **А**). Кислый раствор перманганата вызывает дальнейшее окисление с образованием углекислого газа. При более мягких условиях окисления **Б** образуются продукты состава $C_4H_2N_2SO_4$ и $C_3H_2N_2SO_2$. Напишите уравнения реакций.

80. Углеводород **X** состава C_6H_8 при пропускании его паров через раскалённую железную трубку частично димеризуется, причём получающийся димер представляет собой смесь двух изомеров положения **Д1** и **Д2**, каждый из которых обесцвечивает бромную воду, реагируя при этом с бромом в массовом отношении 1 : 2. Продукт исчерпывающего гидрирования изомеров **Д1** и **Д2** — предельный углеводород **Д** — образует только два монохлорпроизводных (не считая оптических и *цис-транс*-изомеров). Напишите уравнения реакций.

81. Углеводород, в котором массовая доля углерода равна 88,24 %, не обесцвечивает бромную воду. При реакции с бромом на свету он даёт только два монобромпроизводных, причём массовая доля брома в каждом из них 37,21 %. Какой это углеводород? Сколько дибромпроизводных он образует? Какое дибромпроизводное образуется преимущественно? Обладает ли оно оптической активностью?

82. 0,900 г жидкости **А** (индивидуальное соединение), кипящей при 100 °C, при сгорании дают 0,900 г воды, 746,7 мл (н. у.) CO_2 и 0,666 г твёрдого остатка. При кипячении с концентрированной HCl эта жидкость образует другую легкокипящую жидкость **В**. В свою очередь жидкость **В** при взаимодействии с амальгамой натрия даёт жидкость **С**, 0,811 г которой при сгорании даёт те же продукты и в том же количестве, что и 0,900 г жидкости **А**. Определите исходное вещество.

83. Соединение **А** при нагревании в запаянной ампуле в присутствии иодэтана изомеризуется в соединение **Б**. Соединения **А** и **Б**, сгорая, дают углекислый газ и 47,57 %-ный раствор кислоты. Нейтрализа-

ция этой кислоты избытком $Ba(OH)_2$ даёт в осадке соль **В**. Кипячение **А** с избытком $Ba(OH)_2$ приводит к выпадению осадка соли **Г**, а кипячение **Б** с избытком $Ba(OH)_2$ приводит к выпадению соли **Д**. При прокаливании на воздухе соль **Г** и соль **Д** дают одну и ту же соль **Ж**, кипячение которой с избытком $Ba(OH)_2$ приводит к образованию соли **В**. Массовая доля бария в солях составляет соответственно: **В** — 68,4 %, **Г** — 63,13 %, **Д** — 55,92 %, **Ж** — 61,16 %. Расшифруйте вещества.

84. Приведите примеры:

а) трёх карбоновых кислот, которые при реакции с $SOCl_2$ не образуют хлорангидридов;

б) углеводорода, мононитропроизводное которого не нитруется серно-азотной смесью, а тринитропроизводное нитруется легко;

в) реакции серебряного зеркала, в которой единственным органическим продуктом реакции является этиловый спирт;

г) объясните, почему циклопропанон очень легко образует полукетали, но очень трудно — кетали.

85. Некоторое твёрдое вещество при взаимодействии с иодом при 100 °C дало твёрдое бинарное соединение с $\omega(\mathrm{I}) = 54{,}04\,\%$ и смесь двух газов (плотность по водороду 60), объём которой уменьшается наполовину при пропускании через раствор NaOH, а плотность по водороду возрастает до 98. Оставшийся газ растворяется во многих органических растворителях и в этих растворах взаимодействует с фторидом калия с образованием двух бинарных соединений, одно из которых представляет собой газ, молекула которого не имеет дипольного момента, а другое содержит 23,5 % калия по массе. О каких реакциях идёт речь?

86. Смесь 4 моль вещества **X** и 21 моль вещества **Y** при сгорании образует только 49 моль CO_2, 48 моль N_2 и 52 моль H_2O. О каких веществах идёт речь?

87. Сгорание 1,000 г смеси изомерных альдегида и кетона требует 1,723 л (н. у.) кислорода, а реакция с избытком аммиачного раствора $AgNO_3$ даёт 1,772 г осадка. Определите альдегид и кетон, если известно, что они являются ароматическими.

88. Объясните механизм следующих реакций.

1. При диазотировании 2,4,6-триброманилина в большом избытке соляной кислоты при 0 °C и последующем нагревании раствора образуется 2,4,6-трихлорфенол, а если диазотирование проводить в серной кислоте — то трибромфенол.
2. Действие водного раствора перекиси водорода на синильную кислоту приводит к диамиду щавелевой кислоты.

3. Лучшим методом замены COOH на I является смесь иода и оксида ртути в органическом апротонном растворителе.

89. Если к раствору ацетата серебра в пиридине прилить уксусный ангидрид, то через некоторое время начинается выпадение осадка. Если после окончания реакции осадок отфильтровать и высушить под вакуумом, то остаётся вещество, содержащее 84,38 % серебра по массе. Это весьма реакционноспособное, взрывающееся при нагревании вещество, не имеющее аналогов среди других металлов. Напишите уравнение реакции, объясните роль пиридина и причины уникальности серебра.

90. Одноосновные бегенолевая, эруковая и брассидиновая кислоты при избыточном гидрировании дают одну и ту же бегеновую кислоту. Окисление избытком кислого раствора перманганата калия любой из трёх кислот даёт одну и ту же смесь кислот **А** и **Б**. При сплавлении с избытком щёлочи под вакуумом бегенолевая кислота даёт углеводород **Г1**, эруковая и брассидиновая кислоты — изомерные углеводороды **Г2** и **Г3**, **А** — углеводород **Г4**, а **Б** — углеводород **Г5**. Известно, что температуры плавления кислот возрастают в следующем ряду: **А**, эруковая, бегенолевая, брассидиновая, бегеновая, **Б**. Все кислоты имеют неразветвлённый углеродный скелет, а массовые доли углерода в **Г4** и **Г5** равны соответственно 84,21 % и 84,62 %. Определите структуру кислот, напишите уравнения проведённых реакций. Почему сплавление со щёлочью надо проводить под вакуумом и что изменится в результатах опытов, если сплавление проводить без вакуума?

91. Синтез твёрдого соединения **X** осуществляется из двух газообразных органических соединений **А** и **Б** по следующей схеме:

А + **Б**(изб.) → **В** (1);

Б + H_2O → **Г** (2);

А(изб.) + **Г** → **Д** + **Е** (3);

В + **Д**(изб.) → **X** + H_2O (4).

Известно, что реакции 1 и 3 идут только в присутствии сильного основания, а реакции 2 и 4 — в присутствии катализаторов. Вещество **X** обладает следующими свойствами: 1) является слабой четырёхосновной кислотой; 2) при реакции с избытком бромной воды даёт продукт, содержащий 81,63 % брома; 3) при исчерпывающем гидрировании превращается в продукт, содержащий 11,84 % водорода; 4) при сгорании даёт только CO_2 и H_2O. Найдите **X**, напишите уравнения реакций и ответьте на вопросы:

а) какие катализаторы используются в реакциях (2) и (4);

б) какое промышленное применение могут найти и находят вещества **X** и **Д**;

в) если все атомы углерода в соединении **А** заменить на ^{14}C, то где они окажутся в молекуле вещества **X**?

92. Углеводороды **А**, **Б** и **В** — структурные изомеры, причём **А** и **Б** под действием ультрафиолетового излучения превращаются в **В**. Известно, что обработка углеводородов **А** или **Б** избытком бромной воды приводит к тетрабромпроизводным, а **В** — к дибромпроизводному, которое под действием раствора карбоната натрия при нагревании даёт монобромпроизводное. Окисление при нагревании избытком раствора перманганата калия, подкисленным серной кислотой, указанных углеводородов даёт: **А** — одноосновную карбоновую кислоту с $\omega(\mathrm{C}) = 78{,}79\,\%$ с примесью двухосновной карбоновой кислоты с $\omega(\mathrm{C}) = 57{,}83\,\%$; **Б** — одноосновную карбоновую кислоту, в которой $\omega(\mathrm{C}) = 68{,}85\,\%$, **В** — сначала промежуточный продукт окисления, не являющийся кислотой, $\omega(\mathrm{C}) = 80{,}77\,\%$, а затем — двухосновную кислоту с $\omega(\mathrm{C}) = 69{,}42\,\%$. Определите вещества и напишите уравнения реакций, о которых идёт речь.

93. Органическое соединение **X** (массовая доля углерода 64,29 %) имеет в ПМР единственный дублет при 1,9 м. д. В безводной фосфорной кислоте **X** претерпевает два параллельных превращения, в результате которых образуется смесь двух соединений: соединения **А** (изомерного **X**), в ПМР — четыре синглета 1,25 м. д. (6H), 1,9 м. д. (3H), 2,4 м. д. (2H) и 5 м. д. (1H), и соединения **Б** — три синглета 2,9 м. д. (3H), 6,3 м. д. (2H), 7,3 м. д. (1H). Найдите соединения. Как надо изменить условия реакций, чтобы образовалось в подавляющем количестве каждое из этих двух соединений?

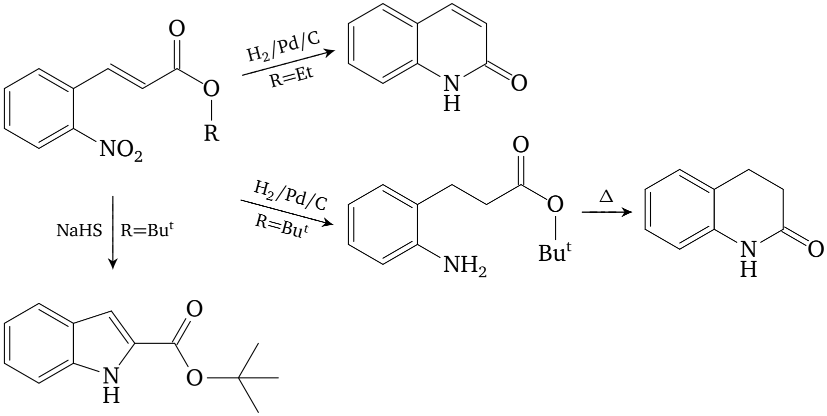
94. Вещество **X** подвергается пиролизу при 600 °C количественно, образуя смесь трёх газов в мольном соотношении 1 : 1 : 1, имеющую плотность по водороду 19,33. Охлаждение этой смеси до комнатной температуры в зависимости от скорости охлаждения приводит к разным результатам. Медленное охлаждение в закрытом сосуде приводит к выделению из этой смеси жидкого вещества **Y**, последующее нагревание до 600 °C — к образованию газовой смеси с плотностью по водороду 24,86. Резкое охлаждение смеси часто приводит к взрыву или, в лучшем случае, к неселективной реакции. Известно, что вещества **X** и **Y** в концентрированной серной кислоте при 200 °C реагируют между собой в соотношении 1 : 1 с образованием воды и смеси двух изомерных органических веществ **A1** и **A2** (массовые доли: C — 52,17 %, H — 0,87 %). Молекулы этих веществ имеют плос-

кое строение и могут легко присоединять одну молекулу водорода с образованием продукта, в котором массовая доля водорода равна 1,72 %. Найдите все вещества.

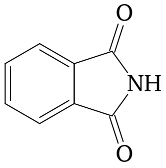
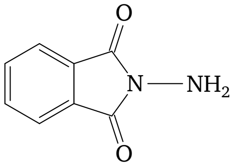
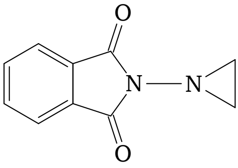
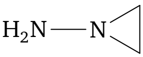
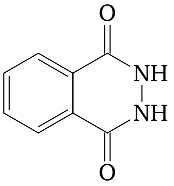
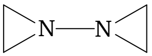
95. Два бесцветных газа (смесь в мольном соотношении 1 : 1 имеет плотность по водороду 56,5) под действием ультрафиолета с длиной волны λ_1 дают смесь двух окрашенных продуктов — газа с плотностью по водороду 49,5 и твёрдого летучего вещества. При дальнейшем ультрафиолетовом облучении светом с другой длиной волны λ_2 этот газ образует жидкий бесцветный димер. Этот димер при фотолизе светом с длиной волны λ_3 в вакууме в газовой фазе даёт смесь двух газов — одного из исходных бесцветных и окрашенного (плотность по водороду 84). Последний газ при реакции с другим исходным бесцветным газом выделяет твёрдое окрашенное вещество и образует бесцветную легкокипящую жидкость. Найдите вещества и расположите длины волн в порядке возрастания. Приведите более простой метод синтеза газа с плотностью по водороду 84.

Ответы и указания

1.

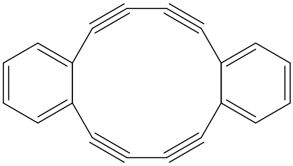


2. **А** — фенилгидразин, **Б** — *о*-фенилендиамин, **А1** — фенилазид, **А2** — аминоазепин, **А3** — фенилгидроксиламин.
3. Образующиеся *in situ* ионы Cl^+ электрофильно атакуют ацетанилид.
4. **Б** — N-аминофталимид, **В** — N-азиридинофталимид, **Г** — N-аминоазиридин, **Д** — фталилгидразид, **X** — 1,1'-биазиридин.

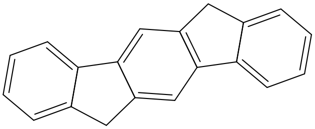
		
А	**Б**	**В**
		
Г	**Д**	**X**

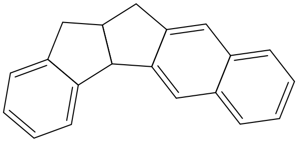
5. Исходное вещество — 2,6-дибромпиридин.

6.



X



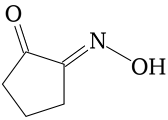
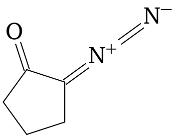
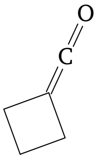


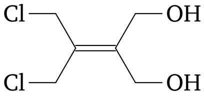
7. **X** — P(O)(OPr)(OiPr)Cl, **Y** — H_3PO_4, **Z** — пропен, **А** — $POCl_3$, **Б** — пропанол-1, **В** — пропанол-2.

8. Конечный продукт реакции с фураном — *орто*-фталевая кислота, конечный продукт реакции с оксазолом — пиридин-3,4-дикарбоновая кислота.

9. **X** — Fe, **Y** — Fe_3C, **Г** — H_2.

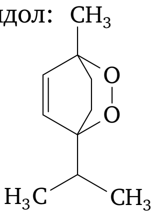
10.

		
A	**B**	**C**

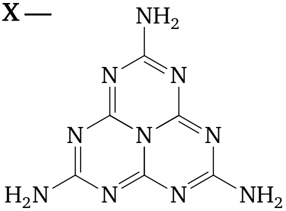
11. *Указание*: исходное вещество — 

12. *Указание*: ключевая стадия превращения — реакция Дильса — Альдера.

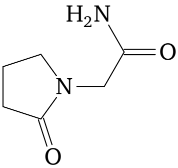
13. **А** — аскаридол:



14. **X** —



15.



16. *Указание*: **А** — 2,4-динитрофторбензол.

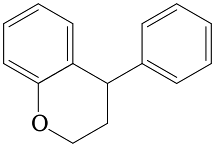
17. Углеводороды — ацетилен и циклопентадиен, **А** — норборнадиен, **Б** — винилциклопентадиен, **В** — квадрициклан.

18. **X** — CH_2Cl_2.

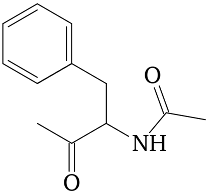
19. **А** — цистеин.

20. *Указание*: **А** — динитрил адипиновой кислоты, $NC(CH_2)_4CN$.

21. Конечный продукт —



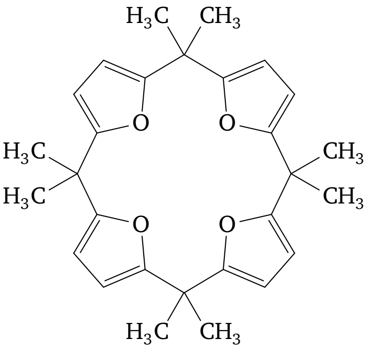
22. Вариант:



23. **X** — $Fe(C_5H_5)(CO)_2$, **А** — $FeSO_4$, **Z** — C_5H_6.

24. Ход реакции в обоих случаях обусловлен координацией органических лигандов на металле.

В п. 1 образуется тетрамер:

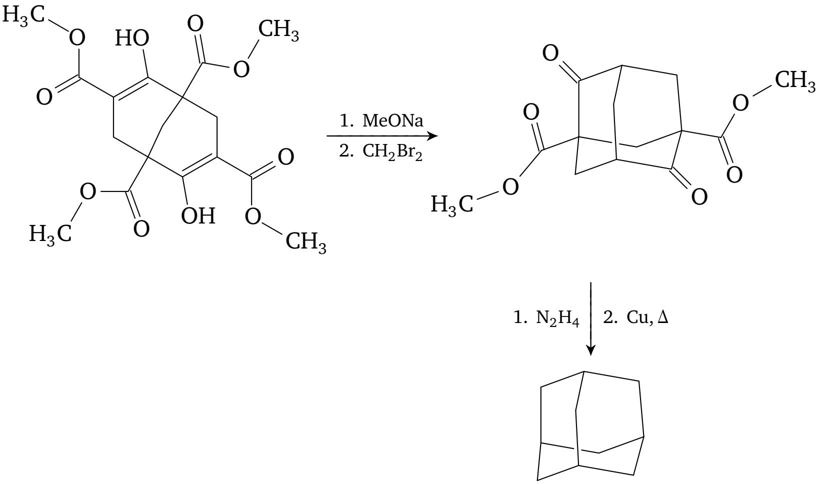


В п. 2 в цианиде никеля никель имеет четыре сайта координации ацетилена, комплекс с PPh_3 — три, а с фенантролином — только два, но 2+2 циклоприсоединения не происходит.

25. **X** — $Cd(C_2H_5)_2$.

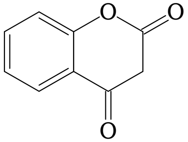
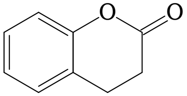
26. Исходное вещество — гексадиин-1,5; конечный продукт — метилциклогексан.

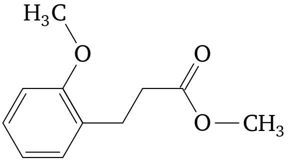
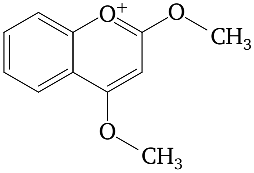
27.



28. Антрацен.

29. **X** — малоновая кислота.

	
А	**Б**

	
$C_{11}H_{14}O_3$	$C_{11}H_{11}O_3^+$

30. **X** — изооктан, **Y** — *трет*-бутанол.

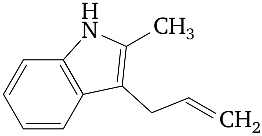
31. *Указание*: **X** — хлорид N,O-диметилгидроксиламина, **A** — RCOCl, **B** — RCON(Me)OMe (амид Вайнреба).

Причина высоких выходов — координация магния в промежуточно образующемся аминале, которая не даёт присоединиться второму эквиваленту реактива Гриньяра.

32. Исходное вещество — 1,3-дихлорпропен.

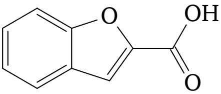
33. Конечный продукт — 2-метилпиридин.

34. Продукт —

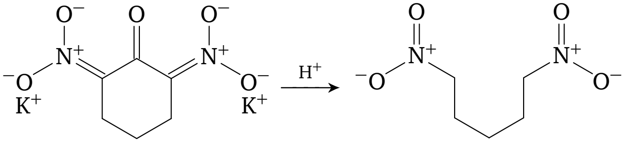


Реакция проходит через 1,3-диполь.

35. Продукт —

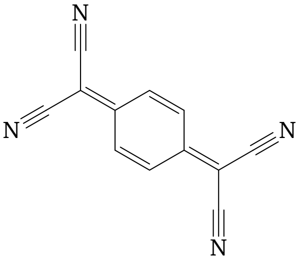


36.

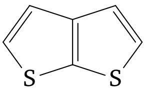
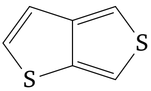
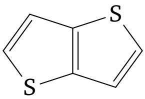
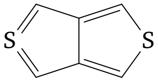


37. **X** — этиллитий C_2H_5Li, гомолог — метиллитий CH_3Li.

38. Исходное вещество — тетрацианохиноилдиметан:



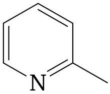
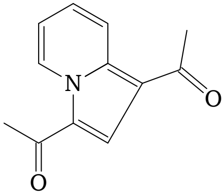
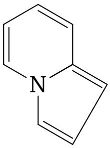
39.

			
1	2	3	4

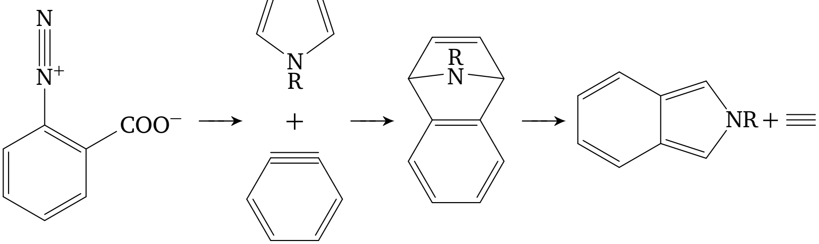
40. **А** — BuLi, **Б** — $C_6H_5SO_3Li$, **В** — 2,6-дилитийбутилбензол, **Г** — бутан, **Д** — Li_2SO_3.

41. **А** — NH_2CH_2COOH (глицин), **Б** — $NMe_3^+CH_2COO^-$ (бетаин), **В** — $NMe_3^+CH_2COOHBr^-$ (бромид триметилглициния), **Г** — Me_2NCH_2COOMe.

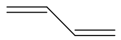
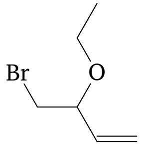
42.

		
C_6H_7N	$C_{12}H_{11}NO_2$	C_8H_7N

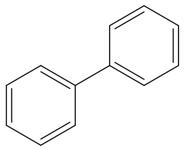
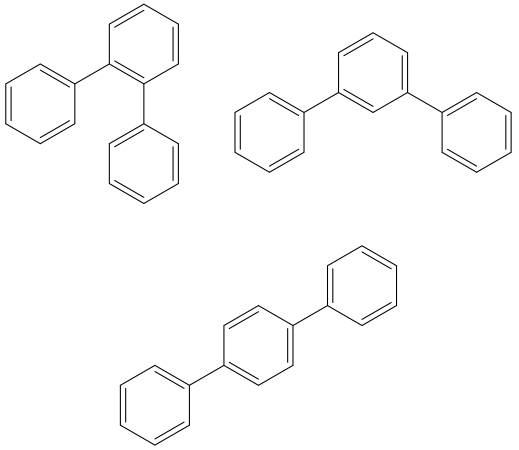
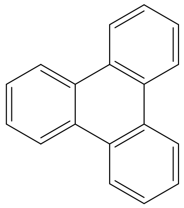
43.



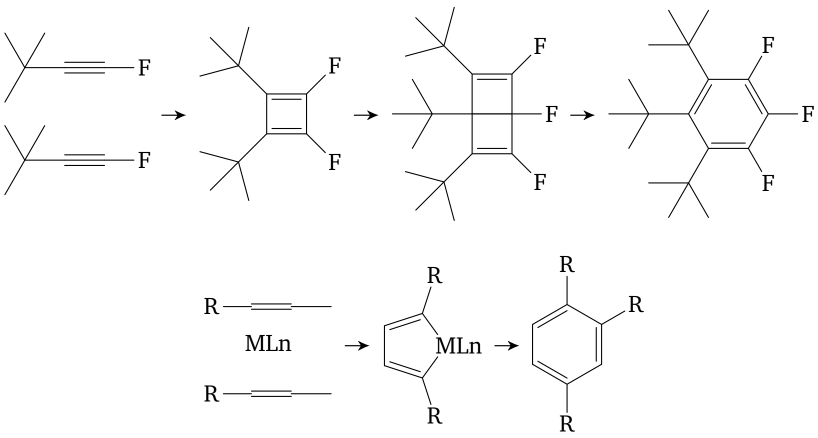
44.

	
X	**Y**

45.

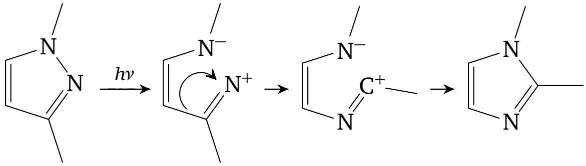
	
C_6H_5	
	
C_3H_2	Изомеры C_6H_4

46.

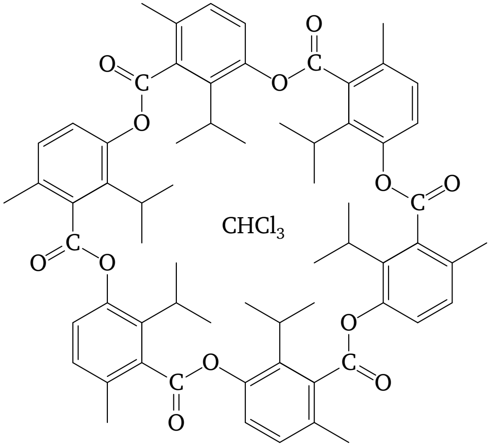
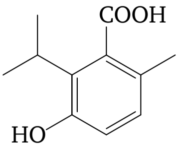


47. **X** — $[Ph_2Br]^+BF_4^-$.

48.

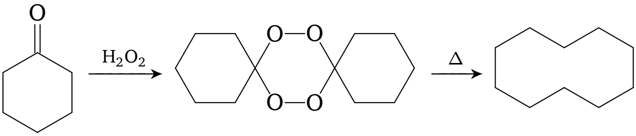


49.

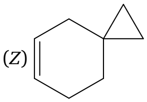
	
X	Кислота

Причина хиральности — неплоская форма макроцикла.

50.



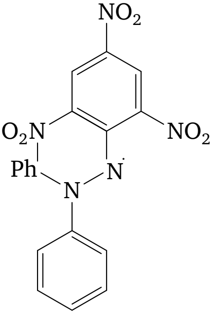
51. **А** — бутадиен-1,3, **Б** — метиленциклопропан.



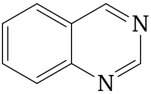
В

52. **Щ** — $PhN_2^+Br_3^-$ (трибромид фенилдиазония), **Ъ** — фенилазид PhN_3, **Ы** — HN_3, **Y** — NH_4Br.

53. **А** — PhCl, **Б** — 2,4,6-тринитрохлорбензол, **Z** — PbO_2, **Y** — N,N-дифенилгидразин. **X** —

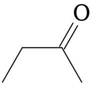
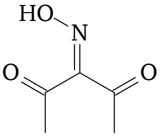
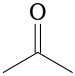
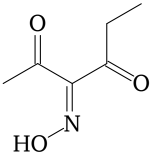


54.

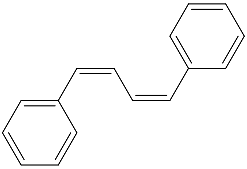
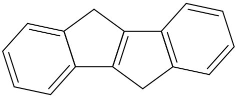
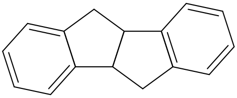


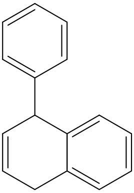
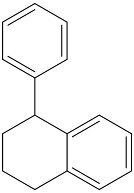
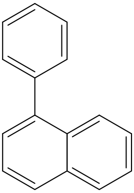
55. **А** — пропинилформиат $CH_3C{\equiv}C{-}OC(O)H$,
Б — $HC{\equiv}CCH_2{-}OC(O)H$, **В** — $HC{\equiv}C{-}COOMe$.

56.

			
А, Б	**А, Б**	**В, Г**	**В, Г**

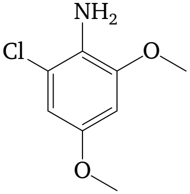
57.

		
X	**А1**	**А**

		
Б	**Б1**	**Б2**

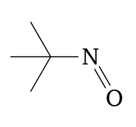
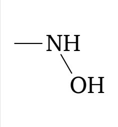
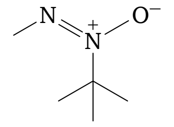
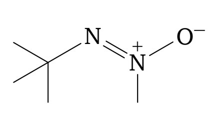
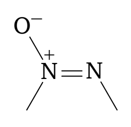
58. **X1** — тетрафенилсвинец $PbPh_4$, примесь — $(PbPh_3)_2$.

59.

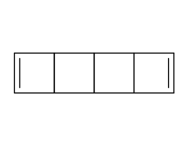
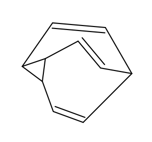
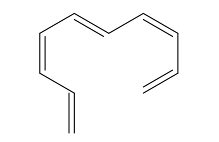


60. **А** — щавелевая кислота, **Б** — моноэтилоксалат, **В** — диэтилоксалат, **X** — оксалилхлорид, **Y** — этанол.

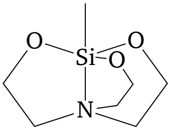
61.

				
А	**Б**	**В**	**Г**	**Д**

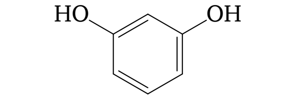
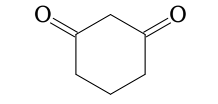
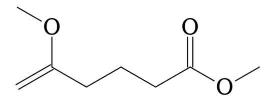
62.

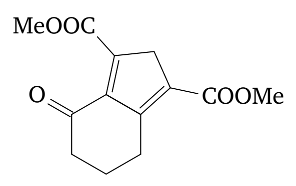
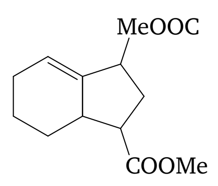
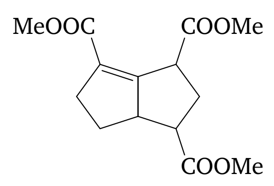
		
Продукт 1	Продукт 2	Продукты 3 и 4

63.

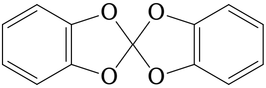


64. *Указание*:

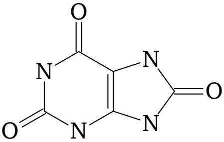
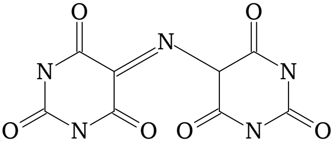
		
A	**B**	**D**

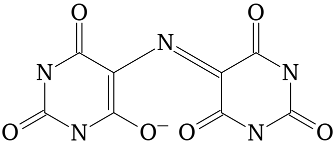
		
F	**H**	**M**

65. Исходное вещество — *о*-гидрохинон, реагирует с тетраэтилортокарбонатом и даёт

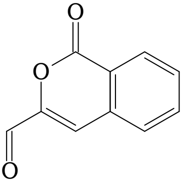
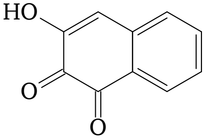


66.

	
X	$C_8N_5H_5O_6$

	NH_4^+
$C_8H_{10}N_6O_7$	

67.

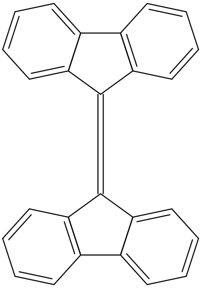
	
А	**Б**

68. **X** — $PPh_3{=}C{=}PPh_3$, **А** — CCl_4, **Б** — PPh_3, **В** — PPh_3Cl_2.

69. **А** — диметилсульфат $(MeO)_2SO_2$, **Б** — $EtOSO_3H$, **А1** — метанол, **Б1** — этанол, **X** — сульфат натрия.

70. **X** — Me_2SnCO_3, **А** — SnO_2, **Б** — SnO.

71. **X** —



72. **X** — $CH_3C_6H_4CH{=}CHC_6H_5$.

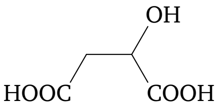
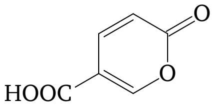
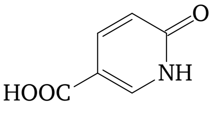
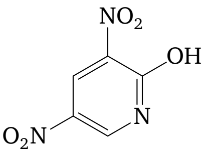
73. 1. Сначала происходит [2+2] циклоприсоединение ацетилена к гексафторбензолу, затем образующийся циклобутен фотохимически раскрывается.

2. а) Декарбоксилирование над ThO_2; б) Mg; в) PBr_3; г) NaOEt.

3. а, б) Этерификация обеих кислот этанолом; в) конденсация в присутствии NaOEt; г) кислый гидролиз; д) декарбоксилирование (Cu, хинолин).

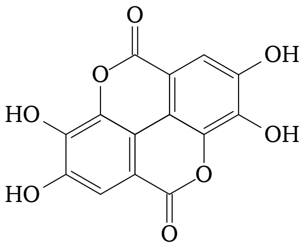
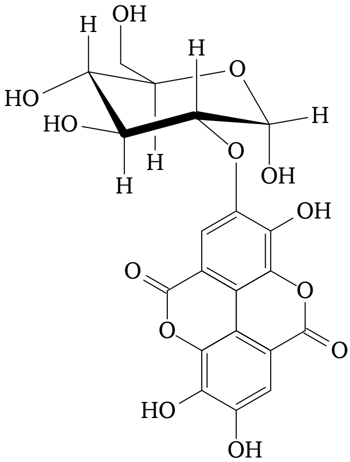
74. Образуется 2,6-диметил-4-аминопиримидин.

75.

	
$C_4H_6O_5$	$C_6H_4O_4$
	
$C_6H_5NO_3$	$C_5H_3N_3O_5$

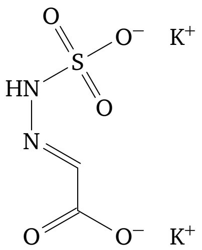
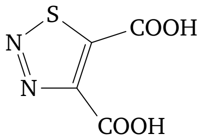
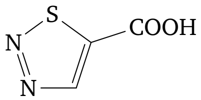
76. Исходный углеводород — 1,2-дициклопентадиенилацетилен.

77.

	
Эллаговая кислота	$C_{20}H_{18}O_{14}$

78. **А** — кобальтоцен, **Б** — цинкоцен, **В** — ферроцен, **Г** — кобальтоцен, **Д** — титаноцен.

79.

		
А	$C_4H_2N_2SO_4$	$C_3H_2N_2SO_2$

80. *Указание*: **Х** — бицикло[2.2.0]гекс-2-ен.

81. Адамантан.

82. **А** — $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$.

83. **А** — $P(OC_2H_5)_3$, **Б** — $O{=}PC_2H_5(OC_2H_5)_2$, **В** — $Ba_3(PO_4)_2$, **Г** — $BaHPO_3$, **Д** — $BaO_3PC_2H_5$, **Ж** — $Ba_2P_2O_7$.

84. а) HCOOH, $H_2C_2O_4$, *о*-$C_6H_4(COOH)_2$; б) метан; в) этилформиат; г) первое — из-за снижения циклического напряжения, второе — из-за раскрытия цикла при образовании карбокатиона на атоме углерода цикла.

85. Исходное вещество — CF_3COOAg.

86. Тротил и аммониевая соль нитроформа $NH_4^+C(NO_2)_3^-$.

87. $C_6H_5COC{\equiv}CH$ и $C_6H_5C{\equiv}CCOH$.

88. 1. Диазониевая группа является мощным активирующим ориентантом в нуклеофильном замещении.

2. Через дициан.

3. $RCOO^- + I_2 \rightarrow RCOOI + I^-$; $RCOOI \rightarrow RI + CO_2$; оксид ртути связывает иодид-ион.

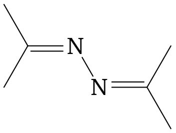
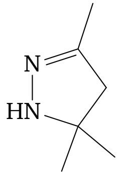
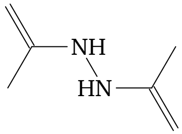
89. Продукт — $Ag_2C{=}C{=}O$.

90. Бегеновая кислота — $CH_3(CH_2)_{20}COOH$,
бегенолевая — $CH_3(CH_2)_7C{\equiv}C(CH_2)_{11}COOH$,
эруковая — *цис*-$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_{11}COOH$,
брассидиновая — *транс*-$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_{11}COOH$,
А — $CH_3(CH_2)_7COOH$, **Б** — $HOOC(CH_2)_{11}COOH$.

91. **Х** — $C(CH_2OCH_2C{\equiv}CH)_4$, исходные вещества — C_2H_2 и CH_2O.

92. Исходные углеводороды — 2-этинилдифенил, дифенилацетилен и фенантрен. Промежуточный продукт окисления — хинон.

93.

		
X	**А**	**Б**

94. **X** — фтормалеиновый ангидрид, **Y** — 1,2,5–трифторбензол.

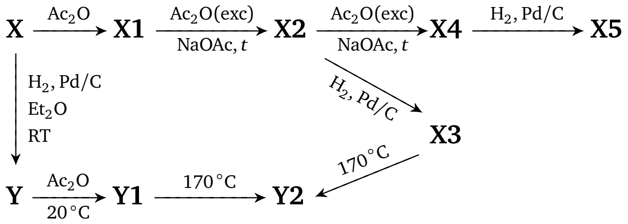
95. Исходные газы — CF_3I и NO.

Органическая химия, уровень 4

Задачи

1. Хлораль CCl_3CHO под действием концентрированной серной кислоты при нагревании образует вещество состава $C_5Cl_6H_2O_3$ (хлоралид). Действие аммиака на хлоралид приводит к двум продуктам — $C_2Cl_3H_4NO$ и $C_3Cl_3H_4NO_2$. Установите структуру хлоралида и предложите механизм его образования.

2. Органическое вещество **X** — кристаллы красного цвета, обладает амфотерными свойствами. Оно может реагировать как одноосновная кислота или основание. Вещество **X** может быть с высоким выходом восстановлено в продукт **Y** (Pd/H_2, Et_2O), который, однако, нестоек на воздухе и быстро осмоляется, поэтому его «перехватывают» уксусным ангидридом. Получающийся продукт **Y1** используется в синтезе медпрепаратов. Ниже приведена схема превращений вещества **X**:



Известно, что **Y1** и **X3** — изомеры, причём **X3** медленно переходит в **Y1** и в них $\omega(N) = 13{,}46\,\%$, **X5** и **Y2** — изомеры, причём **X5** — основание, а **Y2** — слабая кислота, и в них $\omega(N) = 18{,}92\,\%$. Все реакции при температуре 170 °C приводят к отщеплению уксусной кислоты. Окрашены только невосстановленные соединения. Найдите вещества, напишите уравнения реакций и ответьте на следующие вопросы.

1. В чём причина осмоления **Y**?
2. В реакции **X1** → **X2** образуется побочный продукт. Какой?

3. Восстановление **X4** → **X5** проводят при комнатной температуре, без давления. При увеличении температуры и давления происходят более глубокие превращения. Какие?
4. В определённых условиях удаётся осуществить переход **Y1** → **X3**. Предложите условия этого синтеза.
5. Как осуществить переход **X1** → **X4** в одну стадию?
6. Возможно ли прямое превращение в одну стадию **X5** → **Y2**?

3. Незамещённое ароматическое соединение **A** получают нагреванием $HSCH_2CH_2CH_2SH$ с серой при 300 °C. Метилзамещённое соединение **A1** получают реакцией изобутилена с серой в тех же условиях. Другое метилзамещённое соединение получается реакцией ацетоуксусного эфира с избытком серы и P_2S_5 при нагревании. При реакции иодметана с **A** образуется ароматическое солеобразное соединение. Окисление **A** идёт по-разному в зависимости от условий окисления. При реакции **A** с хлорной водой или перманганатом образуется ароматическое соединение **Б** с массовой долей серы 54,24 %. Окисление надуксусной кислотой в присутствии серной приводит к солеобразному ароматическому соединению **В** с массовой долей серы 48,00 %. Одно из двух метилзамещённых соединений в отличие от другого и от **A** реагирует с бензальдегидом в присутствии щёлочи. Найдите вещества и напишите уравнения реакций.

4. Реакции органических соединений с P_4S_{10}.

1. Ароматические углеводороды. Бензол при реакции с P_4S_{10} при 150 °C образует сероводород в количестве 1 моль на 2 моль бензола. Продукт реакции отвечает простейшей формуле $C_6H_5PS_2$ и существует в бензольном растворе в виде равновесной смеси *цис-транс*-изомеров. Нафталин в аналогичной реакции образует соединение с простейшей формулой $C_5H_3PS_2$, которое не даёт в растворе равновесной смеси. Реакция бензола с P_4S_{10} в присутствии $AlCl_3$ протекает по-иному — образуется продукт $C_{12}H_{11}PS_2$. Опишите эти реакции и объясните явление *цис-транс*-изомерии в продукте. Предскажите, как будет протекать реакция нафталина с P_4S_{10} в присутствии $AlCl_3$.

2. Спирты. Этиловый спирт в зависимости от условий даёт различные продукты. При 100 °C образуется продукт $C_4H_{11}PS_2O_2$, при 140 °C — $C_8H_{20}P_2S_3O_4$, при 190 °C — $C_6H_{15}PSO_3$. При кипячении P_4S_{10} с этанолом в дихлорбензоле образуется вещество с простейшей формулой $C_2H_5PS_3$. Напишите уравнения реакций, объясните влияние условий на строение продуктов.

3. Пиридин образует устойчивый кристаллический продукт состава $C_{10}H_{10}N_2P_2S_5$. Интересно, что P_4S_7, имеющий связь P—P, при

кипячении с пиридином наряду с вышеуказанным продуктом даёт ещё и $C_{10}H_{10}N_2P_2S_4$ в виде смеси двух изомеров, один из которых неустойчив и переходит в другой. Приведите структуры этих веществ и объясните причины неустойчивости одного из изомеров.

4. Мочевина при 120 °C даёт продукт $C_2H_7N_4PS_2O_2$, имеющий строение аммониевой соли. Предложите его структуру.

5. Алкилгалогениды (RX) при температуре 200–300 °C дают смесь двух продуктов в мольном соотношении 1 : 1, отвечающую брутто-составу $R_3X_3P_2S_5$. Напишите уравнение реакции.

5. Газ **X** ($M = 42$) димеризуется при стоянии в растворе в инертном растворителе. Димер, в отличие от мономера, легко окисляется. Полученный при окислении раствор поглощает газ с $M = 40$, и при этом раствор окрашивается. Нагревание окрашенного раствора приводит к его обесцвечиванию и выделению газа с $M = 28$. Определите вещества.

6. Органическое вещество (дымящая на воздухе жидкость) массой 0,50 г обработали избытком воды. Полученный раствор обработали избытком аммиачного раствора оксида серебра при нагревании. При этом выпало 4,47 г серебра. Подкисление азотной кислотой полученного раствора привело к выпадению 0,99 г белого осадка. Найдите вещество.

7. Расшифруйте цепочку превращений:

$$C_6H_5CH{=}CH_2 \rightarrow C_{10}H_{12}O_2 \rightarrow C_9H_{12}O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow C_9H_{10}Br_2 \rightarrow C_9H_{10} \text{ (индивидуальный)} \rightarrow$$
$$\rightarrow C_9H_{12} \text{(смесь двух скелетных изомеров)}.$$

8. Три газа, взятых в мольном соотношении 1 : 1 : 4, реагируют между собой с образованием твёрдого вещества. Известно, что из 13,44 л (н. у.) газовой смеси образуется 19,05 г твёрдого вещества. Любой из исходных газов обладает резким запахом, продукт реакции запаха не имеет. Продукт реагирует с PCl_5 с образованием $POCl_3$, HCl и продукта, содержащего 67,1 % хлора. Найдите вещества и напишите уравнения реакций.

9. Пептид **A** с молекулярной массой 450 очень трудно растворяется в воде. Пептид может подвергаться гидролизу, при полном гидролизе получаются лишь две аминокислоты, причём массовая доля углерода в **A** больше, чем в любой из аминокислот, и составляет 53,3 %. При частичном гидролизе продуктами могут оказаться изомерные пептиды того же аминокислотного состава с массовой долей углерода

минимум 47,62 %. Сколько таких пептидов может получиться? Приведите их формулы. Ключевым продуктом в синтезе **A** является дипептид с молекулярной массой 243. Приведите его формулу и способ синтеза **A** из него.

10. Первый член ряда ароматических гетероциклических соединений **X** (простейший представитель) был впервые синтезирован только в 1994 г., хотя другие представители этого ряда были известны с середины XIX в. Массовая доля углерода в **X** равна 27,91 %. Известно, что соединение **X** устойчиво к электрофильному замещению, а при действии концентрированной серной кислоты на холоде медленно димеризуется в **Д**. При окислении **Д** кислым перманганатом получается дикарбоновая кислота ($\omega(\mathrm{C}) = 27{,}58\,\%$), производящаяся от **X**, которая легко декарбоксилируется в монокарбоновую кислоту. Диэтиловый эфир дикарбоновой кислоты был получен ещё в конце XIX в. обработкой ацетоуксусного эфира дымящей азотной кислотой на холоде. Напишите уравнения реакций. Приведите метод синтеза **X** в две стадии из глиоксаля. Объясните направление декарбоксилирования.

11. Органическое вещество **X** ранее производилось в промышленных масштабах, но сейчас от его производства отказались ввиду его высокой стоимости и нестойкости при хранении. Оно реагирует с водой, образуя сильную трёхосновную кислоту. При реакции **X** с этиловым спиртом образуется соединение **Y**, не обладающее кислыми свойствами. Параллельно с этим в реакционной массе обнаруживаются небольшие количества ацетальдегида. При реакции как **X**, так и **Y** с раствором аммиака образуется вещество **Z**, обладающее амфотерными свойствами. Соединение **Z** производилось как промежуточный продукт при получении **X**. В настоящее время **Z** по-прежнему производится, но используется для получения вещества **Q**, которое имеет тот же качественный состав, что и **X**, но иной количественный состав. Известно, что **X** и **Q** имеют плотность около 2 г/см^3, не содержат водорода и имеют одинаковую область применения. Найдите вещества.

12. Простейший представитель ряда гетероциклических соединений **X** был впервые получен только в 1969 г. За год до этого было получено его дибензопроизводное **Y** следующим образом. К соединению состава $C_2H_4Cl_2O$ в абсолютном ДМФА добавили 2 моль трифенилфосфина. Затем к полученному раствору добавили раствор метилата лития, а потом альдегид, получающийся озонолизом фенантрена. Продукт **Y** неустойчив к действию кислот и перегруппировывается в альдегид. Он легко гидрируется до тетрагидропроизводного. В отличие от **Y**, продукт **X** оказался неустойчивым даже при комнатной темпера-

туре. При 30 °C он быстро перегруппировывается в неароматическое бициклическое соединение, которое при нагревании в растворе в присутствии палладиевого катализатора изомеризуется в ароматическое соединение, содержащее бензольный цикл. Соединение **X** получается низкотемпературным фотолизом эпоксида **Z**, причём фотолиз **X** при комнатной температуре обратно приводит к **Z**. О каких соединениях идёт речь?

13. Замещённый фенилгидразин с брутто-формулой $C_9N_2H_{12}$ реагирует с циклогексаноном по Фишеру, образуя замещённый индол с брутто-формулой $C_{15}H_{20}N_2$. Напишите уравнения реакций, если известно, что реакция идёт через образование промежуточного продукта, являющегося изомером конечного.

14. Малотоксичное вещество, применяемое в промышленности как ингибитор образования накипи, получают сплавлением уротропина и кислоты **X** при температуре около 100 °C. Это сильная шестиосновная кислота ($pK_{a1} = 0{,}3$, $pK_{a2} = 1{,}5$, $pK_{a3} = 4{,}64$, $pK_{a4} = 5{,}88$, $pK_{a5} = 7{,}3$, $pK_{a6} = 12{,}1$). Вещество содержит 4,682 % азота. Найдите вещество, кислоту и напишите уравнение реакции его получения. Объясните резкое увеличение pK при переходе от 2-й к 3-й ступени и от 5-й к 6-й ступени. Найдите pH 0,1 M раствора его тетранатриевой соли. При ином соотношении уротропина и кислоты **X** можно получить в качестве основных продуктов двух- или четырёхосновную кислоту. Каково строение и сила этих кислот по сравнению с шестиосновной?

15. Недавно был разработан технологически несложный способ синтеза вещества **X** из нитробензола. Он состоит в следующем. Нитробензол обрабатывают концентрированной серной кислотой с образованием продукта **X1**, этот продукт с тионилхлоридом при 80 °C даёт **X2**, а **X2** при 200 °C в автоклаве с тионилхлоридом образует **X**. Массовые доли углерода в **X2** и **X** равны соответственно 37,11 % и 49 %. Найдите вещества и опишите механизм последней реакции.

16. Органическое вещество **X** реагирует с бромной водой с образованием в качестве единственного продукта твёрдого вещества **Y**, масса которого в 2,04 раза больше массы взятого на реакцию вещества **X**. Продукт **Y** хорошо растворим в воде и в растворе реагирует с раствором нитрата серебра (нитрат серебра взят без избытка) с образованием чёрного осадка. Известно, что этот осадок частично растворяется при подщелачивании раствора над осадком. Найдите вещества.

17. Органическое вещество **X** массой 1,00 г под действием аммиака в концентрированном водном растворе при нагревании количественно превращается в 0,82 г вещества **Y**, и при этом выделяется

133 мл (н. у.) азота. Вещество **Y** превращается в **X** при окислении пероксодисерной кислотой или её солями. Такой же объём азота выделится, если исходную навеску сжечь в кислороде. Известно, что хлорирование **Y** в нейтральной среде приводит к продукту, масса которого больше массы взятого на реакцию вещества **Y**, а реакция с гипохлоритом в сильнощелочной среде даёт продукт меньшей массы. Найдите вещества и объясните превращения.

18. Смесь двух органических газов в мольном соотношении 1 : 1 имеет плотность по водороду 38. При стоянии, лучше на свету, газы реагируют между собой с образованием смеси двух изомерных жидких веществ примерно в равных количествах. Смесь может быть поделена, благодаря тому что только один из изомеров реагирует с аммиачным раствором оксида серебра с образованием осадка, в котором массовая доля серебра — 41,7 %, а углерода — 27,8 %. Оба изомера при мягком гидрировании превращаются в одно и то же соединение с массовой долей углерода 46,15 %. Найдите вещества.

19. Соединение **X** является важным реагентом для реакций замещения по аллильному атому водорода. Соединение содержит 25,95 % серы, и единственным органическим продуктом его жёсткого кислотного гидролиза является TsOH. Преимуществом этого реагента является то, что при его реакции с алкенами сразу образуются тозильные производные, что позволяет получать тозилаты соответствующих нестабильных незамещённых соединений. Так, например, кротилхлорид в реакции с **X** даёт тозильное производное **Y**, которое при попытке снятия тозильной защиты осмоляется. Вещество **Y** содержит 12,33 % серы и 13,68 % хлора. Найдите **X**, **Y**. Предложите путь синтеза **X** исходя из TsOH.

20. Абсолютированный растворитель **X** обработали гидридом натрия при охлаждении. При этом наблюдали выделение водорода и образование однородного раствора. К полученному раствору аккуратно добавили дифенилацетилен. По окончании реакции продукт осадили водой. Получили осадок твёрдого углеводорода **H1** с ПМР следующего вида: 7,3 м. д. — мультиплет (5H), 5,3 м. д. — дублет (2H). Этот углеводород фотохимически изомеризуется в другой углеводород **H2** с ПМР следующего вида: 7,3 м. д. — мультиплет и 2,6 м. д. — синглет. Остаток, полученный при упаривании маточника под вакуумом, алкилируется диметилсульфатом с образованием продукта **Y**, который при стоянии в присутствии избытка алкилирующего агента изомеризуется в **X**. Найдите все вещества.

21. Насыщенный углеводород **X** (ω(C) = 86,6 %) растворяется в кислотах (даже в уксусной) с выделением водорода. Практически ко-

личественно реакция проходит с трифторметансульфокислотой. При этом 1,00 г углеводорода выделяет 115 мл (н. у.) H_2. Углеводород **X** может быть достаточно легко получен из кетоальдегида **Y** (ω(C) = 75,0 %) в две стадии: 1) $TiCl_3$ — Zn — Cu; 2) H_2/Pt. Определите вещества, объясните лёгкость реакции **X** с кислотами.

22. Рассматриваются два первых члена некоторого гомологического ряда алифатических соединений **A1** и **A2**. Соединение **A2** имеет устойчивые изомеры **A21** и **A22**, которые в отличие от **A1** и **A2** имеют хиральные центры. Все вещества хорошо растворимы в воде и в водном растворе окисляются при нагревании перманганатом, подкисленным серной кислотой. На окисление 1 моль **A1**, **A2**, **A21** и **A22** необходимо 3,2 моль, 2,8 моль и 2,4 моль и 2,4 моль перманганата соответственно. Известно, что соединение **A1** окисляется исключительно в неорганические вещества, среди продуктов окисления соединения **A2** есть уксусная кислота, а окисление **A21** и **A22** даёт пировиноградную кислоту. Найдите эти соединения.

23. Органическое соединение содержит 64,52 % углерода и 5,38 % водорода. Пропускание 0,20 г паров этого соединения через трубку с раскалённым оксидом меди приводит к уменьшению массы трубки на 0,37 г. Найдите соединение.

24. Соль **X** (58,73 % углерода, ПМР — синглет) хорошо очищается перекристаллизацией из воды. Продуктами сгорания этой соли в кислороде являются углекислый газ и 13,5 %-ный раствор кислоты **K**. Подщелачивание раствора соли ведёт к выпадению осадка, ПМР которого (раствор в ацетоне D-6) — два синглета с соотношением интенсивностей 1 : 2. Найдите соль.

25. Вещество **X** оптически активно, смешивается с водой, его водные растворы имеют нейтральную реакцию. При добавлении к водному раствору иодида натрия устанавливается химическое равновесие, оптическая активность постепенно теряется, а раствор приобретает щелочную реакцию по фенолфталеину. Добавление к раствору **X** щёлочи приводит к образованию широко используемого оптически неактивного вещества. Известно, что замена иодида натрия на иодид цинка ускоряет реакцию и приводит к выпадению небольшого количества осадка. О каких веществах идёт речь? Приведёт ли к реакции замена иодида натрия на хлорид цинка? Сульфат цинка?

26. В 80-х годах XIX в. Вильгельм Траубе опубликовал работу, химический смысл которой стал понятен только через 80 лет. В раствор вещества **X** в этаноле в присутствии этилата натрия (мольное соотношение **X** : этилат натрия = 1 : 2,2) он пропустил сильный ток NO,

и выпал осадок, содержащий 27,9 % натрия и 25,2 % азота (по массе, данные экспериментальные). Вещество очень хорошо растворимо в воде и при подкислении выделяет оксиды азота, причём в растворе азотсодержащих веществ не остаётся. Обменной реакцией натриевой соли с нитратом серебра Траубе получил взрывоопасную серебряную соль. Алкилирование натриевой соли диметилсуьфатом или серебряной соли метилиодидом приводит к четырём изомерным продуктам, причём три из них нестабильны, и Траубе выделил и охарактеризовал лишь самый стабильный. В его работе приводится экспериментальная массовая доля азота 28,1 %. Недавно удалось выделить и охарактеризовать остальные продукты методом ПМР. Продукт Траубе: 1,9 м. д. — дублет (3H), 4,2 м. д. — синглет (3H), 7,1 м. д. — квадруплет (1H). Продукт 2: 1,3 м. д. — дублет (3H), 3,8 м. д. — синглет (3H), 5,3 м. д. — квадруплет (1H). Продукт 3: 4,1 м. д. — синглет (3H), 4,2 м. д. — синглет (3H), 6,6 м. д. — синглет (1H). Продукт 4: 3,8 м. д. — синглет (3H), 4,0 м. д. — синглет (3H), 7,1 м. д. — синглет (1H). Найдите все вещества. Какую соль Траубе алкилировал более успешно?

27. Широко применяемое в тоннажном органическом синтезе органическое вещество **X** ($\omega(\mathrm{C}) = 47{,}06\,\%$) при нагревании с полифосфорной кислотой выше 200 °C даёт высококипящее вещество **Y** ($\omega(\mathrm{C}) = 67{,}74\,\%$), которое в свою очередь может реагировать с **X** в присутствии хлорида алюминия с образованием **Z** ($\omega(\mathrm{C}) = 65{,}06\,\%$). Известно, что при реакции превращения **X** в **Y** выделяется углекислый газ, а вторым органическим продуктом в обеих рассматриваемых реакциях является одно и то же вещество. Найдите вещества. Известно, что **X**, **Y** и **Z** легко реагируют с аммиаком и первичными алкиламинами, несмотря на то что два из рассматриваемых веществ обладают свойствами слабых оснований. Напишите эти реакции.

28. Углеводород с $\omega(\mathrm{C}) = 95{,}05\,\%$ при электрофильном нитровании образует одно мононитро-, два динитро-, одно тринитро- и одно тетранитропроизводное и далее не нитруется. Приведите строение продуктов его последовательного окисления, если известно, что сначала образуется смесь двух изомерных веществ близкого строения с $\omega(\mathrm{C}) = 82{,}76\,\%$, затем — единственный продукт с $\omega(\mathrm{C}) = 67{,}16\,\%$ и, наконец, продукт с $\omega(\mathrm{C}) = 55{,}26\,\%$. Дальнейшее энергичное окисление приводит к глубокой деструкции. Найдите углеводород и остальные продукты. Сформулируйте и объясните правила замещения в нём.

29. 1,5-гексадиен при реакции с бромоформом в спиртовой щёлочи даёт тетрабромпроизводное **X**, которое при обработке метиллитием даёт смесь двух изомерных углеводородов **Y1** и **Y2**. ПМР углеводорода

Y1: три синглета — 5,2 м. д., 4,7 м. д., 2,15 м. д. = 1 : 2 : 2. ПМР углеводорода **Y2**: синглеты 5,9 м. д., 4,75 м. д. и сложные мультиплеты при 0,6 м. д., 0,9 м. д., 1,15 м. д., 1,2 м. д., 1,4 м. д., 1,5 м. д., 1,65 м. д., 1,7 м. д., интенсивности равны. Напишите уравнения реакций и их механизмы.

30. Известно, что соединение **А** не восстанавливает фелингову жидкость, но восстанавливает аммиачный раствор оксида серебра. Соединение **Б** восстанавливает фелингову жидкость, образуя в качестве продуктов восстановления оксид меди(I), газ **В** и нерастворимую в воде жидкость **Г**. Количества оксида меди(I) и газа **В** равны. Жидкость **Г** может реагировать в присутствии катализаторов с газом **Д** той же плотности, что и **В**, с образованием **А**. Соединения **А** и **Б** легко гидрируются одним молем водорода на катализаторе, причём масса органического продукта гидрирования вещества **Б** меньше массы этого вещества, взятого на реакцию, на 14 %, а масса продукта гидрирования вещества **А** на 1,9 % больше массы самого этого вещества. Найдите вещества.

31. Оказывается, существует не только бензол Дьюара, но и пиррол, и тиофен Дьюара. Правда, незамещённые пиррол и тиофен Дьюара неустойчивы, но наличие определённых заместителей придаёт этим структурам устойчивость.

1. Именно одна из таких структур является ключевой в следующем интересном синтезе. В качестве исходных реагентов используют незамещённый фуран и тетразамещённый тиофен **А** (**А** имеет одинаковые заместители и не содержит водорода). Их смесь в соотношении 1 : 1 сначала подвергают ультрафиолетовому облучению, затем продукт обрабатывают трифенилфосфином, а полученный продукт опять облучают, причём последняя стадия представляет собой изомеризацию. Полученный продукт содержит 36,73 % углерода и 1,02 % водорода, ПМР — два синглета равной интенсивности: один при 3 м. д., другой — при 5 м. д. (примерно). Найдите вещества и напишите механизмы.

2. Тот же тиофен **А** использовали при получении производного «пиррола Дьюара». Он образовывался при ультрафиолетовом облучении смеси **А** и фенилазида с последующей обработкой полученного продукта трифенилфосфином. Напишите уравнения реакций.

32. Действие газа **X** при 50 °C на органическое соединение **Y**, состоящее только из C, H и O, приводит к образованию кристаллического соединения **Z**, содержащего 60,00 % углерода. Сгорание 2,4 г этого соединения даёт 1,08 г воды и смесь газов с плотностью по водороду 21,92. Действие царской водки на **Y** или **Z** приводит к образованию не содержащего водорода вещества с массовой долей углерода 29,27 %. Найдите вещества **X**, **Y** и **Z**.

33. Монохлорпроизводное **А**, жидкое при обычных условиях вещество, хорошо растворимо в воде и экстрагируется из воды хлороформом. Длительное стояние в закрытом сосуде приводит к превращению **А** в кристаллическую массу сложного состава, основным компонентом которой (около 70 % по массе) является кристаллическое, растворимое в воде вещество **Б**. Кроме того, примерно 10 % от массы полученной смеси составляет вещество **В**, также хорошо растворимое в воде. В отличие от **А**, вещества **Б** и **В** не экстрагируются хлороформом. Растворы 1,000 г вещества **Б** и 1,000 г вещества **В** в воде при обработке нитратом серебра дают соответственно 0,632 г и 0,843 г хлорида серебра. Действие на **А**, **Б** или **В** избытка аммиака приводит к одному и тому же органическому моноаминопроизводному **Г** с массовой долей азота 29,8 %. Найдите вещества и предложите способ выделения **Б** и **В** из смеси.

34. Белое, твёрдое, не содержащее кислорода вещество даёт реакцию серебряного зеркала, причём 1,0 г его по этой реакции может дать 18,5 г серебра, а в растворе останутся только неорганические вещества. Определите вещество.

35. Состав «антинакипин» представляет собой трёхкомпонентную смесь, массовая доля основного компонента в которой 90 %. Состав состоит из недорогих крупнотоннажных продуктов, полностью растворим в воде, этот раствор имеет pH около 2 и способен растворять накипь — карбонаты, основные карбонаты, гидроксиды кальция, магния, железа. Элементный состав антинакипина следующий: C — 0,16 %, S — 30,11 %, N — 15,71 %, Cl — 5,97 %, H — 3,51 %, остальное — кислород. Известно, что весь хлор осаждается мгновенно нитратом серебра в виде хлорида серебра. Кипячение раствора, содержащего 9,000 г антинакипина, с избытком раствора ацетата свинца приводит к осаждению 0,283 г сульфида свинца. Определите состав антинакипина. Какова роль каждого компонента в нём? Какая химическая реакция приводит к выпадению сульфида свинца?

36. Соединение **А** получают из соединения **Б** по следующей схеме:

$$\mathbf{Б} + KCN \rightarrow \mathbf{В} + \ldots;$$

$$\mathbf{В} + COCl_2 \rightarrow \mathbf{Г} + KCl;$$

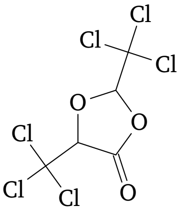
$$\mathbf{Г} \xrightarrow{800\,^\circ C} \mathbf{А}.$$

Известно, что ни **А**, ни **Б** не содержат водорода и имеют равные молекулярные массы (меньше 80), но не являются изомерами. По указанной цепочке из 2 моль вещества **Б** образуется 1 моль вещества **А**. Найдите вещества.

37. Один из изомеров нитродигидроксиадамантана неустойчив к нагреванию в щелочной среде. При этой реакции происходит значительное осмоление, но среди прочих были выделены продукты состава $C_9H_{12}O_2$, $C_9H_{10}O$, $C_4H_4N_4O_4$ и $C_{10}H_{11}NO_2$. Найдите структуру этого изомера и объясните образование этих продуктов.

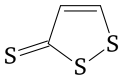
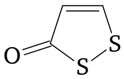
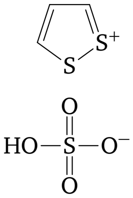
Ответы и указания

1.

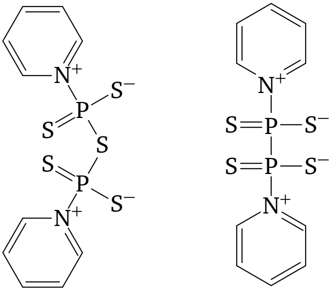


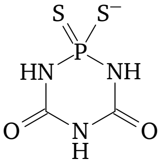
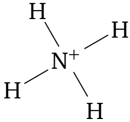
2. *Указание*: **X** — 2-амино-3-нитрофенол, **Y** — 2,3-диаминофенол.

3.

		
А	**Б**	**В**

4. 1. При нагревании из бензола образуется
Ph—P(S)—S—S—P(S)—Ph,
в присутствии $AlCl_3$ — $Ph_2P(=S)(SH)$.
2. 100 °C — $(EtO)_2P(=S)SH$,
140 °C — $(EtO)_2P(=S)—S—P(=S)(OEt)_2$,
190 °C — $(EtO)_3P(=S)$.
В дихлорбензоле образуется $C_2H_5SP(=S)_2$.
3.

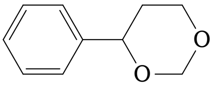


4.  

5. Продукты — $(RS)_2P(X)(=S)$, $(RS)P(X_2)(=S)$.

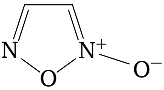
5. **X** — диазометан, димер — 3,6-дигидро-1,2,4,5-тетразен. Газ с $M = 40$ — пропин, газ с $M = 28$ — азот.

6. $(ClCH_2O)_2CH_2$.

7. *Указание*: первое превращение — реакция Принса с формальдегидом, продукт — 

8. CH_2O, PH_3 и HCl, продукт — $[P(CH_2OH)_4]^+Cl^-$.

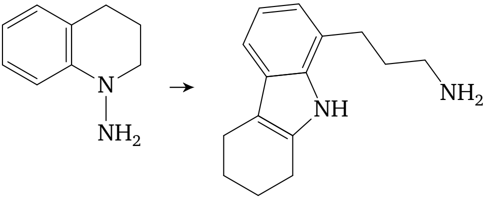
9. Аминокислоты — лизин и аспартат, дипептид с молекулярной массой 243 содержит один цикл, тетрапептид **A** — три цикла.

10. **X** — фуроксан: 

11. **X** — гексанитробензол, **Y** — 1,3,5-триэтокси-2,4,6-тринитробензол, **Z** — 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензол, **Q** — бензотрифуроксан.

12. **X** — оксепин, **Y** — дибензо[d,f]-оксепин, **Z** — эпоксид бензола.

13.



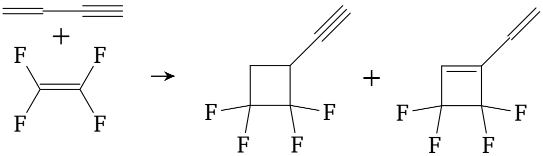
14. $N(CH_2PO_3H_2)_3$.

15. **X** — *мета*-дихлорбензол, **X1** — *мета*-нитробензолсульфоновая кислота, **X2** — ангидрид *мета*-нитробензолсульфоновой кислоты.

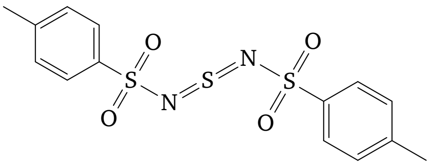
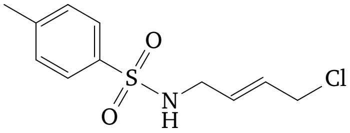
16. **X** — бета-тиоэтаноламин $H_2NCH_2CH_2SH$, **Y** — $[H_3N^+CH_2CH_2S]_2Br_2$.

17. **X** — *орто*-динитробензол, **Y** — *орто*-нитроанилин. При окислении гипохлоритом образуется бензофуроксан.

18.

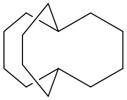
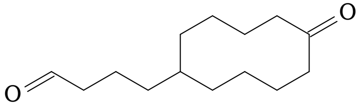


19.

	
X	**Y**

20. **X** — ДМСО, **Y** — $CH_3S{-}OCH_3$, **H1** — 2,3-дифенилбутадиен, **H2** — 1,2-дифенилциклобутен.

21.

	
X	**Y**

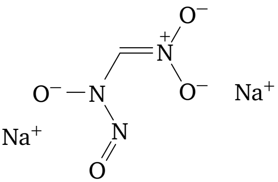
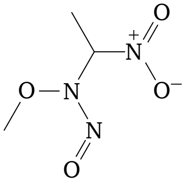
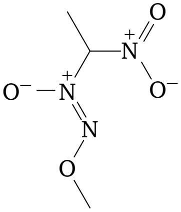
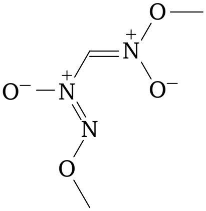
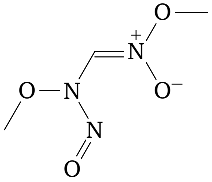
22. **A1** — тииран, **A2** — тиетан, **A21, A22** — метилтиетан.

23. Дициклопентадиенилжелезо, $Fe(C_5H_5)_2$.

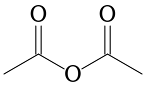
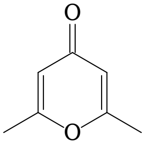
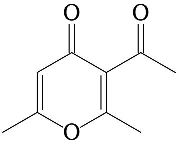
24. **X** — перхлорат 1,2,3-три-*трет*-бутилциклопропенилия.

25. **X** — эпихлоргидрин.

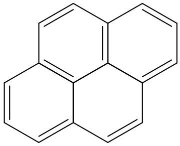
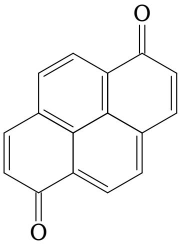
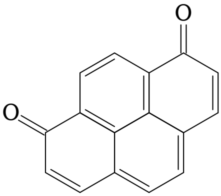
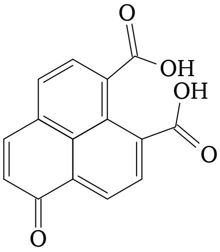
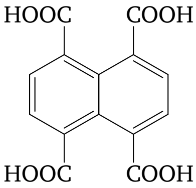
26.

		
X	Продукт 1	Продукт 2
		
Продукт 3	Продукт 4	

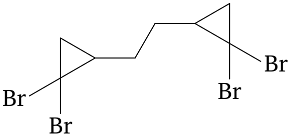
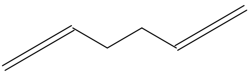
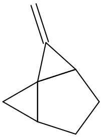
27.

		
X	**Y**	**Z**

28.

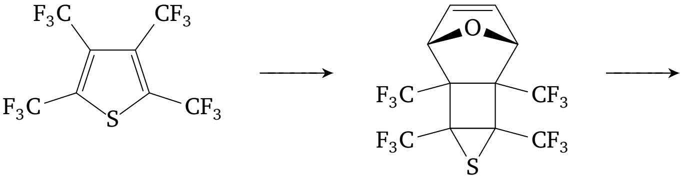
		
Углеводород	Первые продукты окисления	
		
Второй продукт окисления	Конечный продукт окисления	

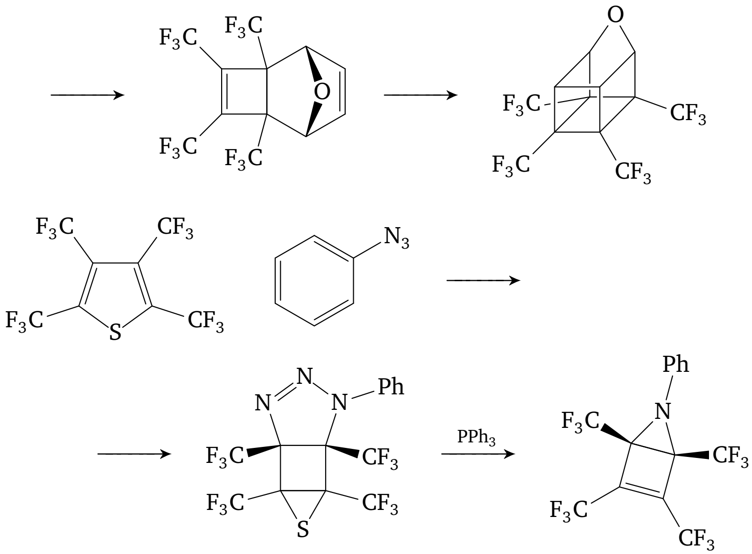
29.

		
X	**Y1**	**Y2**

30. **А** — PhNHC(O)H, **Б** — $PhNHNH_2$, **В** — N_2, **Г** — $PhNH_2$, **Д** — CO.

31.





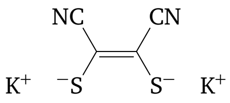
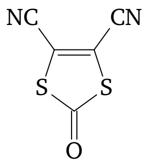
32. **X** — аргон, **Y** — гидрохинон, **Z** — клатрат состава $Ar \cdot 4C_6H_4(OH)_2$.

33. 4-хлорпиридин.

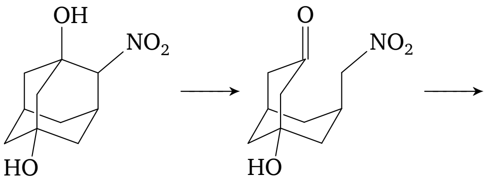
34. Уротропин.

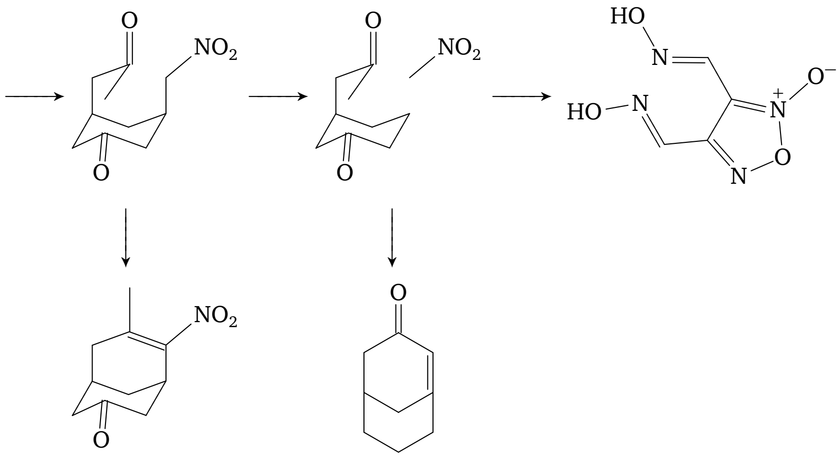
35. Сульфаминовая кислота (90 %), тиомочевина (1 %), хлорид аммония (9 %).

36. **А** — дицианоцетилен NC—C≡C—CN, **Б** — CS_2,

	
В	**Г**

37.





NO2
O
O
NO2
O
O
HO
N
HO
N
N
O
N
O−
NO2
O
O

Комбинированные задачи

Задачи

1. На нейтрализацию 5,00 г кислоты **X** требуется 5,78 г $Ba(OH)_2$. При этом образуется раствор, который при кипячении с избытком $Ba(OH)_2$ даёт 7,6 г осадка. Определите кислоту и напишите уравнения реакций.

2. На 100 г охлаждённого до $-5\,°C$ 10 %-ного раствора соли **X**, не содержащей хлора и содержащей щелочной металл **M**, подействовали 30 %-ной хлорной кислотой до прекращения выпадения осадка. При этом получили 15,66 г осадка (выход 95 %), содержащего 15,27 % хлора. Если на полученный осадок подействовать крепким раствором **M**OH (но не $\mathbf{M}_2CO_3$), то в растворе вновь образуется соль **X**, а масса осадка не изменится. Действие избытка бромной воды на образец раствора исходной соли приводит к выпадению бесцветного осадка с массовой долей брома 66,85 %. Определите соль и напишите уравнения реакций.

3. Два изомера **А** и **Б** реагируют с водой с образованием одного и того же осадка и выделением смеси двух газов. Изомер **А** выделяет смесь газов **X** и **Y** в мольном соотношении 1 : 2, а изомер **Б** — смесь газов **X** и **Z** в соотношении 2 : 1. Обе смеси имеют одинаковую плотность. Известно, что из 2,9 г вещества **А** или **Б** выделяется 3,36 л (н. у.) смесей газов с плотностью 0,506 г/л. Найдите все вещества. Какой изомер — **А** или **Б** — более термодинамически устойчив и почему?

4. Весьма термически стойкий (до 800 °C) газ **X** с $D(H_2) = 66{,}5$ может быть получен двумя способами: а) при реакции двух газов с $D(H_2) = 50$ и с $D(H_2) = 49{,}5$ образуется твёрдое вещество, при пиролизе которого выделяется **X** наряду с другими продуктами; б) при реакции газа с $D(H_2) = 30{,}75$ с избытком фторида калия в жёстких условиях. Газ **X** обладает свойствами кислоты Льюиса и реагирует с самыми разнообразными нуклеофилами. Чаще всего реакция сопровождается глубокой деструкцией (реакции с водой, спиртами).

Исключением является реакция с фторидами. Раствор фторида калия, взятый в избытке, образует калиевую соль обычной протонной кислоты, неустойчивой в H-форме. Каталитические количества фторида вызывают димеризацию **X**. Найдите вещества и объясните реакционную способность газа **X** как кислоты Льюиса.

5. Легкокипящая, дымящая на воздухе жидкость **A** образуется в качестве основного продукта при реакции PCl_3 с газом **X** (газ легче воздуха) при 600 °C. При ещё более сильном нагреве — до 1000 °C — жидкость разлагается, и конечным продуктом разложения является смесь двух газов — устойчивого газа **Б** и устойчивого только при высоких температурах газа **В** (плотность смеси по водороду — 19,5, плотность по водороду одного из газов — 22). Исчерпывающее хлорирование **A** приводит к продукту, в котором массовая доля хлора составляет 85,25 %. Исчерпывающее восстановление **A** алюмогидридом в эфирном растворе даёт газ **Г** с отвратительным запахом. Найдите вещества. Что произойдёт, если газовую смесь, полученную при высокотемпературном разложении, охладить до комнатной температуры?

6. Раствор кислоты **X** нейтрализовали гидрокарбонатом калия и получили калиевую соль этой кислоты. После удаления углекислого газа полученный раствор подвергли кипячению. При этом наблюдали выделение газа без цвета с плотностью по водороду 16. После окончания кипячения в растворе остался только карбонат калия. Если на раствор калиевой соли, очищенный от остатков углекислого газа, подействовать аммиачным раствором нитрата серебра, взятым в недостатке, то выпадет соль, содержащая 50,23 % серебра, а если взять избыток раствора — соль, содержащая 76,06 % серебра. Найдите кислоту и определите состав её солей.

7. Бинарное соединение **X** подвергается необратимому сольволизу в растворителе **Y** (растворитель вырабатывается и используется промышленностью и в исследовательских целях). При этом выделяется газ с плотностью по водороду 22. Этот газ реагирует с водородом в мольном соотношении 1 : 2 с образованием двух изомерных, весьма близких по свойствам соединений. Если в растворитель **Y** добавить в качестве катализатора соль **Z**, то сольволиз идёт более глубоко и образуется жидкое соединение **W**. Это соединение при окислении в среде растворителя **Y** и кислоты даёт два продукта — другой газ с плотностью по водороду 22 и жидкое соединение, обладающее свойствами одноосновной кислоты, на нейтрализацию 1,000 г которой необходимо 0,625 г NaOH. Найдите вещества. Как вещество **Y** получают в промышленности из доступного сырья? Где оно используется?

8. Две концентрированные кислоты **А** и **Б** реагируют между собой с выделением газа **X**. Этот газ реагирует с ангидридом кислоты **А**, причём единственным продуктом этой реакции является кислота **В**. Кислота **А** и кислота **В** могут реагировать с толуолом с образованием практически ценных продуктов. Первый продукт содержит 48,83 % углерода, а второй — 44,09 % углерода. О каких кислотах говорится в задаче?

9. Ниже описан метод синтеза простых веществ **X1**, **X2**, **X3**, **X4**. Вещества **X1–X4** труднодоступны, и синтез их достаточно сложен.

1. К раствору циклопентадиенилнатрия в ТГФ добавляют раствор тетрахлорида титана в бензоле. После окончания реакции раствор фильтруют, фильтрат упаривают и из остатка выделяют вакуумной перегонкой продукт реакции **K** в виде красных кристаллов, содержащих 19,28 % титана.

2. Полученный продукт растворяют в ацетоне и добавляют к водному насыщенному раствору соли **Y** жёлтого цвета. При этом выпадает красный осадок **Z**, из которого экстракцией хлороформом выделяют целевой продукт **W**, содержащий 14,19 % титана.

3. Вещества **X1–X4** получают из **W** следующими способами: **X1** и **X2** — действием на **W** в растворе хлорида **D1**. Целевые вещества разделяют дробной экстракцией. Вещество **X2** получается в меньшем количестве, хуже экстрагируется и заметно менее реакционноспособно. Вещество **X3** получают действием на **W** хлорида **D2**. Вещество **X4** получают действием на **W** оксохлорида **D3**.

Известно, что молекулярные массы веществ **D2** и **D3** равны. Определите все вещества и напишите уравнения реакций.

10. Два газа с молекулярной массой 44 каждый (не изомеры) реагируют между собой при 180 °C с образованием высококипящей жидкости **X**, смешивающейся с водой. Кипячение **X** с разбавленной соляной кислотой приводит к выделению одного из исходных газов и образованию в растворе вещества **Y**. Если вместо разбавленной кислоты взять концентрированную, то получается вещество **Z**, имеющее бóльшую молекулярную массу, но меньшую температуру кипения. Если вещество **Z** нагреть с концентрированной водной щёлочью, то образуется другой из исходных газов. Определите исходные вещества и вещества, обозначенные буквами.

11. Вещество **X** при реакции с подкисленным серной кислотой перманганатом калия даёт только уксусную кислоту, сульфаты калия, марганца и газ **X** в мольном соотношении 5 : 1 : 2 : 5, а также воду. Найдите **X**.

12. Раствор соли **X** в ацетоне, содержащий 3,00 г этой соли, обработали раствором иодида натрия до прекращения выпадения осадка. При этом образовался осадок **Y** массой 0,77 г. Осадок отфильтровали. Раствор обработали концентрированной перекисью водорода, при упаривании при 100°C было получено 4,84 г соли **Y1**. Эта соль при нагревании растворяется в воде, а полученный раствор после обработки оксидом серебра образует желтоватый осадок и щелочной раствор. При попытке упаривания под атмосферным давлением этот раствор разлагается с выделением газа с $M = 28$ и остаётся высококипящая жидкость массой 2,15 г. Найдите вещества.

13. Один и тот же газ **X** удалось профторировать четырьмя разными способами с образованием в качестве единственных продуктов реакций газов с плотностями по водороду 64, 83, 102 и 60,5. Напишите уравнения реакций. Известно, что два из этих газов при разложении дают твёрдый продукт. Какие газы и какой продукт?

14. Соединение **X** массой 1,000 г (летучая жидкость с сильным запахом) легко подвергается гидролизу с образованием кислого раствора, на нейтрализацию которого необходимо 1,143 г NaOH. Упаривание раствора приводит к твёрдой смеси солей массой 2,143 г. Реакция этой смеси солей с NaOH в других условиях приводит к выделению газовой смеси с плотностью по водороду 4,5. Найдите **X**.

15. Сплав двух металлов, стоящих рядом в периодической системе, растворяется в растворе вещества **X** с выделением за счёт побочного процесса небольшого количества газа с плотностью по водороду 29. Полученный раствор подвергли перегонке. Сначала отогналась фракция с $T_{кип} = 33$–40°C, затем — чистое вещество с $T_{кип} = 185$–200°C, содержащее 23,68 % металла. В остатке получилась безводная соль, содержащая 13,04 % другого металла. Какие металлы содержались в сплаве, о каких превращениях идёт речь?

16. Легкокипящее, промышленно доступное вещество **X** с плотностью паров по водороду 130 применяется для практических целей, как правило, в смеси с азотом или углекислым газом. Известно, что нагревание 2,60 г вещества **X** с избытком раствора гидроксида бария под давлением приводит к образованию 5,75 г осадка, при нагревании с раствором иодида калия вещество выделяет иод и образует с количественным выходом газообразное при обычных условиях органическое вещество. Напишите уравнения реакций и укажите область применения вещества **X**.

17. Смесь двух газов **А** и **Б**, имеющая плотность по водороду 17, при повышенном давлении даёт твёрдое вещество **X1**, обладающее

амфотерными свойствами. Его натриевая соль содержит 25,56 % натрия и при нагревании разлагается, причём твёрдый остаток также представляет собой натриевую соль, подкисление которой приводит к кислоте **К**. Если пары этой кислоты **К** ввести в исходную смесь **А** и **Б**, то **К** быстро реагирует с **Б**, образуя твёрдое амфотерное вещество **Х2**, натриевая соль которого содержит 25,27 % натрия. Газ **А** также может реагировать с **К**, но в более жёстких условиях, образуя промышленно важное вещество **П**. Найдите вещества.

18. Оксид углерода растворили в воде. При обработке полученного раствора раствором гидроксида кальция получили осадок, который при прокаливании даёт газ и карбонат кальция. Этот газ при растворении в воде даёт уксусную кислоту. Найдите формулу оксида и напишите уравнения реакций.

19. 5,05 г вещества растворили в 80 г 10 %-ного раствора NaOH. После выпаривания раствора получили 12,20 г твёрдого остатка (для которого $\omega(\mathrm{C}) = 19{,}67\,\%$, $\omega(\mathrm{H}) = 3{,}28\,\%$), не содержащего азота и воды как в свободном, так и в связанном виде. Конденсат представлял собой 72,85 г жидкости, имеющей следующий состав: азот — 0,96 %, водород — 11,19 %, остальное — кислород. При прокаливании этот остаток теряет 13,11 % массы в виде газа, а остаток представляет собой индивидуальное соединение, не содержащее водорода. Напишите уравнения реакций и определите вещества.

20. Ртутная соль, содержащая 28,43 % ртути по массе, применяется в мазях как дезинфицирующее средство. Обработка этой соли соляной кислотой приводит к органической кислоте. Сплавление этой кислоты с избытком KOH даёт углеводород, массовая доля углерода в котором равна $6/7$. Окисление кислоты кислым раствором перманганата калия даёт смесь двух органических кислот, а сплавление этой смеси с избытком KOH даёт смесь *н*-гексана и *н*-гептана в мольном соотношении 1 : 1. Какова формула кислоты и как она называется?

21. Смесь кальция и углерода сплавили. Полученную массу обработали водой. При этом выделилось 6 л (н. у.) смеси газов. Полученную смесь газов нагрели в присутствии никелевого катализатора. После приведения к н. у. получили 2,5 л (н. у.) смеси газов. Определите массы кальция и углерода в исходной смеси.

22. Неметалл **А** под действием растворов сильных окислителей даёт кислоту **Б**, разложение которой при нагревании даёт оксид **В**. Этот оксид растворяется в концентрированной серной кислоте, а полученный раствор способен реагировать с неметаллом **А**. При этом

образуется солеобразное вещество **Г**, не содержащее водорода, массовая доля неметалла **А** в котором составляет 66,5 %. Это вещество реагирует в присутствии концентрированной H_2SO_4 с нитробензолом, образуя органическое соединение **Д** с массовой долей неметалла **А**, равной 47,9 %. Оно окисляется при стоянии на воздухе, образуя вещество **Е** с массовой долей неметалла **А**, равной 45,2 %. Найдите формулы веществ, напишите уравнения реакций. Дайте названия веществам **Г**, **Д** и **Е**.

23. Имеются три раствора. Раствор 1 — раствор неорганической соли **А**, содержащей 76,51 % элемента **X**, подкисленный соляной кислотой. Раствор 2 — раствор органического соединения **Б**, подкисленный соляной кислотой. Раствор 3 — раствор неорганической соли **В** (соли **А** и **В** производятся от одного основания).

Если к раствору 2 прилить раствор 3, выдержать некоторое время и прилить раствор 1, то получается жидкое органическое соединение, содержащее 62,25 % элемента **X**.

Если к раствору 1 прилить раствор 3, а к полученной реакционной массе при охлаждении прилить раствор 2, то выпадает твёрдое органическое вещество, содержащее 58 % элемента **X**.

В этих синтезах выделяются разные газы. Найдите вещества и напишите уравнения реакций.

24. Два газа **А** и **Б** и легкокипящие вещества **В** и **Г** в парах имеют одинаковую плотность при одинаковых условиях. При смешении **А** и **Б** происходит взрыв, но если реакцию вести в контролируемых условиях (при сильном охлаждении и разбавлении азотом), то **А** и **Б** соединяются друг с другом, образуя кристаллическое вещество **Д**, которое растворимо в воде без химической реакции. Раствор обладает кислыми свойствами, причём 3,0 г вещества **Д** нейтрализуются 2,5 г гидроксида натрия. Подобным же образом ведут себя **Б** и **Г**. При их контролируемой реакции образуется вещество **Е**, на нейтрализацию 3,00 г которого необходимо 1,25 г гидроксида натрия. Если реакции проводить неконтролируемо в условиях избытка **Б**, а полученные продукты охладить, то образуются водные растворы кислот **К1** (из **А** и **Б**) и **К2** (из **Б** и **Г**), причём на нейтрализацию 3,00 г кислоты **К1** необходимо 3,67 г, а на нейтрализацию 3,00 г кислоты **К2** — 2,45 г гидроксида натрия. Вещество **В** обладает свойствами окислителя и при стоянии при комнатной температуре медленно разлагается на три вещества в мольном соотношении 2 : 2 : 1, ни одно из которых не обладает свойствами окислителя. Если вещество **В** хранится в герметичном сосуде, то разложение при хранении сопровождается

ростом давления в сосуде, и в результате открывание такого сосуда взрывоопасно.

1. Какие вещества обозначены буквами?
2. Что надо сделать, чтобы без взрыва открыть сосуд с частично разложившимся веществом **В**?

25. Смесь двух газов с плотностью по водороду 22 подвергли действию ультрафиолетового излучения. По окончании реакции ни плотность, ни объём газовой смеси не изменились (считайте, что реакция идёт количественно). И исходная, и конечная газовая смеси наполовину поглощаются раствором щёлочи, причём непоглощенные газы имеют одинаковую плотность и горят в кислороде. Объёмы кислорода, необходимые для полного сгорания равных объёмов этих газов, отличаются в шесть раз. Найдите вещества.

Ответы и указания

1. **X** — глиоксалевая кислота.
2. **X** — 3,5-диметилфенилдиаозотат цезия.
3. **А** — $AlH(CH_3)_2$, **Б** — $AlH_2C_2H_5$.
4. **X** — $CF_3CF_2{=}NF$.
5. **А** — CH_3PCl_2, **X** — метан, **Б** — HCl, **В** — $HC{\equiv}P$, **Г** — CH_3PH_2.
6. $HC{\equiv}C{-}COOH$, пропиоловая кислота.
7. **X** — Mg_3C_2, **Y** — D_2O.
8. **А** — H_2SO_4, **Б** — например, $HAuCl_4$, **В** — HSO_3Cl, **X** — HCl.
9. **К** — Cp_2TiCl_2, **Z** — Cp_2TiS_5, **Y** — K_2S_5, **X1** — S_6, **X2** — S_{12}, **X3** — S_7, **X4** — S_{20}, **D1** — SCl_2, **D2** — S_2Cl_2, **D3** — SO_2Cl_2.
10. Газы — CO_2 и окись этилена.
11. Пировиноградная кислота.
12. **X** — $PhNEt_3^+Cl^-$, **Y** — NaCl, **Y1** — $PhNEt_3^+IO_3^-$.
13. **X** — дициан.
14. **X** — $HCOOC{\equiv}CH$.
15. Mg и Al, **X** — этилбромид (в эфире).
16. **X** — тетрафтордибромэтан.
17. **А** — ацетилен, **Б** — диазометан, **К** — HCN, **X1** — диазол, **X2** — 1,2,4-триазол.
18. C_3O_2.
19. Исходное вещество — имид уксусной кислоты.
20. Соль — $Hg(OOC(CH_2)_6CH{=}CH(CH_2)_6CH_3)_2$, олеат ртути.
21. 10,71 г Ca, 1,87 г C.

22. **А** — I_2, **Б** — HIO_3, **В** — I_2O_5, **Г** — $(IO)_2SO_4$, **Д** — *м*-$O_2NC_6H_4IO$, **Е** — *м*-$O_2NC_6H_4IO_2$.

23. **А** — KI, **Б** — анилин, **В** — KNO_2.

24. **А** — CH_3PH_2, **Б** — O_3, **В** — CH_3OOH, **Г** — CH_3SH.

25. C_2H_4 и COS.

Физическая химия и расчётные задачи

Задачи

1. Глицерин этерифицируют смесью n жирных кислот. Сколько различных (с учётом энантиомеров) триацилглицеридов можно получить при: а) $n = 2$, б) $n = 3$, в) $n = x$, $x > 3$?

2. В реактор идеального перемешивания объёмом 6 л со скоростью 100 мл/мин подаётся раствор перекиси водорода в воде с концентрацией 1,00 моль/л. С той же скоростью раствор выводится из реактора, на выходе он имеет концентрацию C. В реакторе поддерживается постоянная температура T. Известно, что $C = 0{,}95$ моль/л при $T = 50\,^\circ$C и $C = 0{,}70$ моль/л при $T = 80\,^\circ$C. Рассчитайте энергию активации реакции разложения перекиси водорода и скорость разложения при $20\,^\circ$C.

3. Рассчитайте расстояние между плоскостями углеродных атомов в графите, если его плотность равна 2,267 г/см^3, а ковалентный радиус углерода — 0,0709 нм.

4. К идеально работающему водоструйному насосу подключена теплоизолированная колба с диэтиловым эфиром. Какова будет температура в колбе, когда давление достигнет своего минимума? Теплота испарения диэтилового эфира 27,3 кДж/моль, воды — 44,6 кДж/моль. Температура воды в водопроводе $10\,^\circ$C, температура кипения диэтилового эфира $34{,}5\,^\circ$C. Считайте, что теплота испарения обеих жидкостей не зависит от температуры.

5. Зависимость давления пара белого фосфора от температуры для твёрдого вещества имеет вид

$$\lg p\,(\text{мм рт. ст.}) = 19{,}0925 - \frac{3591{,}4}{T} - 3{,}5\lg T \quad (273 \div 317\ \text{К});$$

а для жидкого —

$$\lg p\,(\text{мм рт. ст.}) = 4{,}512 - \frac{2660}{T} + 1{,}243\lg T \quad (317{,}3 \div 530\ \text{К}).$$

Плотность расплава 1,749 г/см^3. Найдите энтальпию плавления белого фосфора при температуре 317 К.

6. Известно, что атмосферное давление падает с высотой. Это падение описывается барометрической формулой

$$p(h) = p(0) \cdot \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right),$$

где M — средняя молярная масса воздуха, h — высота, $p(0)$ — давление на нулевой высоте. Приняв температуру у поверхности равной 25 °C, а атмосферное давление — 750 мм рт. ст. и использовав справочное значение теплоты испарения воды, а также приняв влажность воздуха у поверхности равной 60 %, найдите высоту облачного слоя при спокойной атмосфере. Считайте, что температура падает на 8 °C при подъёме на каждый километр.

7. Константа скорости реакции $P(OCH_3)_3$ с BnI при некоторых условиях равна константе скорости реакции $P(OCH_3)_3$ с CH_3I. Рассчитайте выход продуктов реакции $P(OCH_3)_3$ с BnI, если исходные вещества взяты в мольном соотношении 1 : 1. Какое мольное соотношение надо взять, чтобы продукта перегруппировки было: а) 10 %, б) 50 %?

8. Стационарная концентрация бензвалена, получаемого фотохимически при облучении 10 %-ного раствора бензола в циклогексане, равна 0,7 % при 50 °C (УФ, длина волны 254 нм). Теплота изомеризации бензвален — бензол составляет 143 кДж/моль. Рассчитайте стационарную концентрацию безвалена при проведении процесса при 0 °C.

9. При этерификации этанола смесью HCOOH — Ac_2O (всех веществ — по одному молю) образуется 93 % этилформиата и 7 % этилацетата. Сколько образуется этилформиата, если взять 2 моль муравьиной кислоты?

10. В промышленности в ряде технологических процессов используют «водяной газ», который представляет собой смесь CO, H_2 и паров воды и получается по реакции угля с водой. Каков состав водяного газа в процентах по массе, если при 800 °C и давлении 1 атм он имеет плотность 0,18 г/л?

11. В опыте по получению изопропилацетата использовали равные массы уксусной кислоты и изопропилового спирта. После установления химического равновесия выяснили, что степень превращения изопропилового спирта в изопропилацетат составила 90 %. Затем в полученную смесь добавили водный раствор уксусной кислоты. После повторного установления химического равновесия выяснили,

что степень превращения изопропилового спирта в изопропилацетат не изменилась. Рассчитайте массовую долю уксусной кислоты в добавленном растворе.

12. Взаимодействие ацетона с иодом — автокаталитическая реакция (катализатор — иодоводородная кислота — выделяется как продукт реакции). Уравнение реакции:

$$CH_3COCH_3 + I_2 \rightleftarrows CH_3COCH_2I + HI.$$

Скорость реакции определяется следующим уравнением:

$$r = k \cdot [CH_3COCH_3][I_2][HI].$$

Для реакции взяли 1 моль ацетона и 1,5 моль иода. Сколько в реакционной массе останется непрореагировавшего иода в момент, когда скорость реакции максимальна?

13. 21,6 г оксида азота(V) полностью разлагается в атмосфере 0,2 моль кислорода в сосуде объёмом 10 л при постоянной температуре. При этом после окончания реакции давление в сосуде увеличилось в четыре раза. Определите, во сколько раз увеличилось бы давление, если бы для разложения взяли в два раза большее количество оксида азота(V). В сосуде имеет место следующее химическое равновесие:

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2.$$

14. Терефталевая кислота этерифицируется этиловым спиртом при мольном соотношении кислота — спирт, равном $1 : X$. Константы равновесия этерификации кислоты до моноэфира и моноэфира до диэфира равны соответственно $K_1 = 180$ и $K_2 = 60$.

1. При каком X выход моноэфира по кислоте в равновесной смеси максимален?
2. Решите задачу для произвольных K_1 и K_2.

15. Даны константы равновесия:

$$ПР(PbSO_4) = 1{,}6 \cdot 10^{-8},$$

$$ПР(PbI_2) = 1{,}1 \cdot 10^{-9},$$

$$pK_{нест}(PbI_3^-) = 4{,}65.$$

Используя эти данные, ответьте на вопросы.

1. Можно ли сульфат свинца превратить в иодид, действуя раствором иодида натрия?
2. Какова будет растворимость иодида свинца в 1 М растворе иодида натрия?

3. До каких концентраций иодида натрия справедливо утверждение, что повышение концентрации одноимённого иона уменьшает растворимость соли?
4. Разрушит ли раствор сульфата натрия иодидный комплекс?

16. Ниже приведены пять уравнений реакций и соответствующие им пары значений параметров уравнения Аррениуса *A*—*E* (кДж/моль) в произвольном порядке. Сделайте отнесение:

1) $2CH_3 \rightarrow C_2H_6$;
2) $2C_2H_5 \rightarrow C_4H_{10}$;
3) $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$;
4) $CH_3CH{=}CHCH_3 + HBr \rightarrow C_4H_9Br$;
5) $C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_4 + HCl$.

Пары *A*—*E*:

а) $1{,}6 \cdot 10^{10}$ — 94,2;
б) $4 \cdot 10^{4}$ — 247,5;
в) $1 \cdot 10^{4}$ — 0;
г) $4 \cdot 10^{13}$ — 180,5;
д) $1{,}1 \cdot 10^{4}$ — 8,4.

Исходя из этих данных и вашего выбора можно ли утверждать, что при рекомбинации смеси метильных и этильных радикалов 1 : 1 получится более 50 % пропана?

17. Гидрирование этилена и пропилена — реакции второго порядка, причём константа скорости гидрирования этилена в три раза выше. Имеется смесь, содержащая по 1 моль этилена и пропилена. Сколько водорода надо взять, чтобы прогидрировалось 50 % пропилена?

18. Бромирование ацетона до монобромацетона — это реакция первого порядка по ацетону и кислоте и нулевого порядка по брому. Если взять начальные концентрации ацетона — 0,5 моль/л, брома — 0,44 моль/л, кислоты — 0,02 моль/л, то максимальная скорость реакции наступает через 8 мин. Через какое время бром прореагирует полностью?

19. Полиэфир был получен из одного моля адипиновой кислоты и 1,002 моль гександиола-1,6. Адипиновая кислота прореагировала полностью.

1. Какова мольная доля непрореагировавшего гександиола?
2. Оцените молекулярную массу самой длинной полученной молекулы полиэфира.
3. Изменятся ли ответы на первые два вопроса, если количества веществ увеличить в 100 раз?

20. При температуре 450 °C нитрование пропана в газовой фазе даёт 80 % 2-нитропропана и 10 % 1-нитропропана. При температуре 500 °C выходы указанных продуктов — 55 % и 15 % соответственно. При какой температуре выход 1-нитропропана максимален и чему он равен?

Ответы и указания

1. а) 8; б) 27; в) x^3.
2. 56,6 кДж/моль; $9{,}6 \cdot 10^{-5}$ моль/(л · мин).
3. 0,3356 нм.
4. −58 °C. *Указание*: найдите давление насыщенных паров воды при температуре водопровода, а затем температуру кипения диэтилового эфира при данном давлении. Используйте уравнение Клапейрона — Клаузиуса.
5. 5,33 кДж/моль. *Указание*: рассчитайте энтальпии сублимации и испарения по уравнению Клапейрона — Клаузиуса и найдите их разность.
6. 1,33 км. *Указание*: приравняйте парциальное давление паров воды на высоте h к давлению насыщенного пара при температуре, соответствующей данной высоте.
7. 37 % продукта перегруппировки, 1 : 4,66 и 1 : 0,627. *Указание*: это реакция Арбузова. Постройте кинетическую схему и найдите концентрации продуктов на предельных конверсиях.
8. $4{,}1 \cdot 10^{-5}$%.
9. 99,4 %. *Указание*: считайте, что реакция этерификации проходит до конца, а соотношение продуктов определяется равновесием между ангидридами муравьиной и уксусной кислоты
10. 32,2 % H_2O, 63,3 % CO, 4,5 % H_2.
11. 27 %.
12. 1,1 моль.
13. В 6,9 раз.
14. 1. $X = 1{,}01$. 2. $X = 1 + \dfrac{1}{\sqrt{K_1K_2}}$.
15. 1. Да, так как при добавлении I^- произведение концентраций $[Pb^{2+}][I^-]^2$ превысит ПР(PbI_2) и иодид свинца будет выпадать в осадок. 2. $4{,}9 \cdot 10^{-5}$ М (с учётом комплексообразования). 3. От 0 до 0,036 М. 4. Нет.
16. 1 — в, 2 — д, 3 — б, 4 — а, 5 — г. Утверждать наверняка про 50 % трудно, так как рекомбинация метильного и этильного радикала будет менее быстрой, чем двух метильных.

17. 1,375 моль.

18. 13 минут.

19. 1. Весь прореагировал. 2. Среднечисловая степень полимеризации составляет 500 ($^1/_{0,002}$). Если считать, что самая длинная молекула в два раза больше средней, то масса равна 22 800. 3. Нет.

20. 527 °C, 15,8 %. *Указание*: считайте, что в системе проходят три параллельные реакции второго порядка — 1- и 2-нитрование и деструкция.

Решения избранных задач*

Неорганика, уровень 1, задача 27

При разложении оксида неизвестного элемента образуется только смесь газов с плотностью 3,2 г/л при нормальных условиях. Какой это оксид?

Решение. Оксид может разложиться либо на простое вещество и кислород, либо на другой оксид и кислород, либо на два других оксида. Средняя молярная масса продуктов разложения M_{av} составляет 71,68 г/моль (3,2 г/л · 22,4 л/моль). Следовательно, в смеси присутствует хотя бы один компонент с молярной массой более 71,68 г/моль. Среди газообразных стабильных оксидов такую массу имеет только Cl_2O. Тогда реакция разложения выглядит так:

$$2ClO_x = Cl_2O + \frac{1}{2}(2x-1)O_2.$$

Составляем уравнение для молярной массы продуктов:

$$\frac{87+16(x-1)}{x+0{,}5} = 71{,}68.$$

Отсюда $x = 0{,}919$, что невозможно для реально существующего соединения.

Таким образом, единственным вариантом разложения является образование простого вещества в смеси с кислородом. К простым газообразным веществам, имеющим молярную массу более 71 г/моль, относятся благородные газы криптон, ксенон и радон. Определим состав смеси с кислородом для каждого из газов:

$$M_{av} = \chi_{\text{газ}} M_{\text{газ}} + \chi_{O_2} M_{O_2}, \quad M_{av} = \chi_{\text{газ}} M_{\text{газ}} + (1-\chi_{\text{газ}}) M_{O_2}.$$

Отсюда

$$\chi_{\text{газ}} = \frac{M_{av} - M_{O_2}}{M_{\text{газ}} - M_{O_2}}$$

(советую вам запомнить эту простую формулу, она позволит легко рассчитывать составы газовых смесей).

* Задачи отобраны и решены А. А. Зейфманом.

Газ	$\chi_{газ}$
Kr	0,76
Xe	0,40
Rn	0,21

Итак, подходит смесь ксенона с кислородом состава 2 : 3. Данный состав соответствует продуктам разложения XeO_3.

Неорганика, уровень 1, задача 29

Три элемента **A**, **B** и **C** образуют между собой попарно три соединения, причём каждый элемент во всех трёх соединениях проявляет одну и ту же валентность. Известно, что массовая доля элемента **A** в соединении с **B** — 75 %, а массовая доля элемента **B** в соединении с **C** — 7,8 %. Определите массовую долю элемента **C** в соединении с **A** и найдите элементы.

Решение. (*Метод решения — обоснованный перебор, преобразование массовых долей.*) Массовые доли указывают, что элемент **B** является самым лёгким среди **A**, **B** и **C**. Начнём перебор кандиатов на роль **B** с самого начала периодической системы: будем определять молярные массы эквивалентов **A** и **C** по формулам

$$M_{\mathbf{A}} = \frac{0{,}75}{0{,}25} \cdot \frac{M_{\mathbf{B}}}{n_{\mathbf{B}}}, \quad M_{\mathbf{C}} = \frac{0{,}922}{0{,}078} \cdot \frac{M_{\mathbf{B}}}{n_{\mathbf{B}}},$$

где $n_{\mathbf{B}}$ — эквивалент **B**.

Элемент **B**	Молярная масса эквивалента **A**, г/моль	Молярная масса эквивалента **C**, г/моль
H	3	11,82
Li	21	82,75
Be	13,5	53,19
B	11	43,3
C	9	35,5

Молярная масса эквивалента 35,5 г/моль — это хлор, 9 г/моль — это алюминий. Таким образом, **A** — алюминий, **B** — углерод, **C** — хлор. Массовая доля Cl в $AlCl_3$ составляет 79,78 %.

Примечание. Массовую долю **C** в соединении с **A** можно найти и не зная, какие элементы загаданы. Так, пусть валентность элемента **A** равна x, **B** — y, **C** — z. Тогда соединения имеют формулы $\mathbf{A}_y\mathbf{B}_x$,

$\mathbf{A}_z\mathbf{C}_x$ и $\mathbf{B}_z\mathbf{C}_y$. Запишем условие:

$$\frac{y\mathbf{A}}{y\mathbf{A}+x\mathbf{B}} = 0{,}75, \quad \frac{z\mathbf{B}}{z\mathbf{B}+y\mathbf{C}} = 0{,}078, \quad \frac{z\mathbf{A}}{z\mathbf{A}+x\mathbf{C}} = ???,$$

«Перевернём» все дроби:

$$1+\frac{x\mathbf{B}}{y\mathbf{A}} = 1{,}33, \quad 1+\frac{y\mathbf{C}}{z\mathbf{B}} = 12{,}82, \quad 1+\frac{x\mathbf{C}}{z\mathbf{A}} = ???.$$

Отсюда

$$\frac{x\mathbf{B}}{y\mathbf{A}} = 0{,}33, \quad \frac{y\mathbf{C}}{z\mathbf{B}} = 11{,}82.$$

Умножим первое равенство на второе:

$$\frac{x\mathbf{C}}{z\mathbf{A}} = 3{,}9.$$

Соответственно массовая доля элемента **C** равна 79,6 %.

Неорганика, уровень 1, задача 50

К 10,0 г 20 %-ного раствора вещества **А** добавили 2,5 г нерастворимого в воде вещества **Б**. При этом получили 3,235 г осадка, 0,898 г газа без запаха и жидкость над осадком, которая по данным анализа оказалась практически чистой водой. Реакция между **А** и **Б** не является окислительно-восстановительной. Определите состав исходных веществ и полученного осадка. В расчётах полагайте, что в полученном осадке находятся только безводные соли.

Решение. (*Метод решения — метод «дополнительной массы».*) Основная проблема при решении этой задачи состоит в том, что в ней нет «точки опоры» — неизвестно ни одно из веществ, и нет данных по объему газа. Это делает расчёт количества вещества и, соответственно, молярной массы зашифрованных веществ невозможным. Однако, судя по условию, в реакции между **А** и **Б** образуются твёрдый осадок, газ и вода, и, следовательно, масса прореагировавших веществ **А** и **Б** равна суммарной массе осадка, газа и воды. Масса реагентов **А** и **Б** равна 4,5 г, а масса газа и осадка — 4,133 г. Следовательно, масса образовавшейся воды — 0,367 г, её количество — 0,0204 моль. Отсюда можно рассчитать молярную массу эквивалента газа (44 г/моль; CO_2?), веществ **Б** (122,6 г/моль), **А** (98 г/моль) и осадка (158,7 г/моль).

Итак, молярные массы газа и вещества **А** достаточно реалистичны и соответствуют, например, CO_2 и серной или фосфорной кислоте. Но молярные массы вещества **Б** и осадка нецелые. Значит, всё решение неверно?

В этот момент у вас может возникнуть ощущение, что выбранный ход решения неверен, однако на самом деле это не так. Навык выбора правильного направления решения является очень ценным и приходит с опытом. Если все условия задачи, кроме одного, подходят под вашу идею, возможно, нужно просто ещё подумать.

Нет — ведь нигде не сказано, что реагенты использовались в соотношении 1 : 1! Соотношение воды к CO_2 и гипотетической кислоте (а что ещё может вызывать выделение CO_2) **А** указывает, что в избытке было вещество **Б**. С точки зрения химии **Б** — нерастворимый карбонат. Точно определить его состав мы не можем, однако можем оценить молярную массу металла, который его образует. Оценённая нами молярная масса (122,6 г/моль на 1 моль CO_2) является оценкой сверху — если молярная масса больше данного числа, то карбонат окажется в недостатке. Наиболее известный карбонат с молярной массой менее 123 г/моль — $CaCO_3$.

Неорганика, уровень 2, задача 8

Чёрный оксид **А** реагирует со щелочным раствором вещества **Б** зелёного цвета с образованием жёлтого раствора. Подкисление полученного раствора избытком уксусной кислоты приводит к выпадению жёлтого осадка, масса которого составляет 90 % от массы прореагировавшего вещества **А**. Найдите вещества и напишите уравнения реакций.

Решение. Единственной зацепкой к решению являются цвета веществ. Самые известные зелёные растворы — это K_2MnO_4 и соли хрома(III). Путь с K_2MnO_4 ведёт в тупик: соли Mn^{+7} фиолетовые, Mn^{+5} — голубые, Mn^{+3} — красные.

На решение этой задачи я потратил месяц. Большая часть времени ушла на подгонку ответа под марганец — я был уверен, что **Б** — это манганат калия. Если вы не можете решить задачу сразу, не отчаивайтесь — забудьте про неё, а через несколько дней снова вспомните — появятся новые идеи, а главное — забудутся старые.

Итак, если **Б** — соль хрома(III), то жёлтый раствор — это хромат CrO_4^{2-}. Значит, **А** — окислитель. Известных чёрных оксидов-окислителей немного: MnO_2 и PbO_2. Запишем реакции, происходящие в растворе:

$$3MnO_2 + 2K_3[Cr(OH)_6] = 2K_2CrO_4 + 3Mn(OH)_2\downarrow + 2H_2O + 2KOH,$$

$$3PbO_2 + 2K_3[Cr(OH)_6] + 10KOH = 2K_2CrO_4 + 3K_4[Pb(OH)_6] + 2H_2O.$$

В первом случае сразу образуется осадок $Mn(OH)_2$. Во втором случае при подкислении в осадок выпадает $PbCrO_4$, количество которого составляет $^2/_3$ от количества исходного PbO_2 (хромат в недостатке). Это соответствует массе

$$323\ \text{г/моль} \cdot \frac{^2/_3}{239}\ \text{г/моль} = 90{,}1\,\%$$

от массы оксида, что совпадает с условием.

Неорганика, уровень 3, задача 47

Оксид **А** (массовая доля металла 91,2 %) образуется при длительном стоянии при комнатной температуре оксида **Б** (массовая доля металла 91,2 %). Оба оксида обладают ярко выраженными осно́вными свойствами и при реакции с газообразным хлороводородом дают безводные хлориды **А1** и **Б1** соответственно. Эти хлориды также имеют одинаковое содержание металла, но отличаются по температуре плавления. При нагревании в атмосфере кислорода оксиды **А** и **Б** склонны к дальнейшему окислению, но из оксида **Б** сначала образуется оксид **Б2** с массовой долей металла 90,08 % и лишь потом оксид **Б3** с массовой долей металла 88,61 %. Оксид **А** при окислении промежуточного продукта не образует. Найдите все соединения. Получаемый промышленно оксид **А** имеет обычно более высокое содержание металла — до 91,35 %. Объясните причину.

Решение. Первая же реакция, описанная в задаче, — превращение одного оксида металла в другой с сохранением массовой доли — вызывает вопросы и является ключом к решению. Однако попробуем подойти к решению «обычно» — определим состав оксида **А** (и **Б**), считая, что он имеет «стандартную» формулу $\mathbf{M}_2O_x$:

x	$M(\mathbf{M})$, г/моль
1	82,9
2	165,8
3	248,7
4	331,6

Ни один из вариантов на первый взгляд не выглядит разумным. Не дают ответа и два других «классических» варианта оксидов $\mathbf{M}_3O_4$ ($M(\mathbf{M}) = 221$ г/моль) и $\mathbf{M}_3O_8$ ($M(\mathbf{M}) = 442$ г/моль).

Попробуем провести аналогичный перебор для оксидов **Б2** и **Б3**:

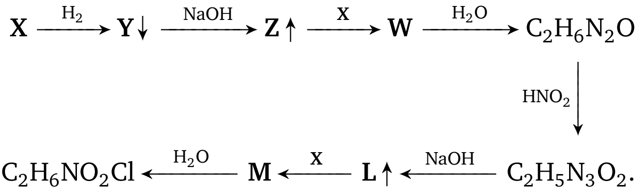
x	$M_{Б2}$(**M**), г/моль	$M_{Б3}$(**M**), г/моль
1	72,6	62,2
2	145,2	124,5
3	217,9	186,7
4	290,6	248,9

Наблюдаем явное пересечение с результатом расчета для оксида **А** при M(**M**) = 249 г/моль: получаем, что **А**(**Б**) — M_2O_3, **Б3** — MO_2, **Б2** — $Э_7O_{12}$. Данная молярная масса не соответствует никакому элементу в периодической таблице и находится между Bk и Cm.

Самое время вернуться к нерешённой проблеме превращения оксидов. Итак, два оксида имеют одинаковое массовое соотношение металл–кислород (равно как и хлориды), но разные свойства. Это возможно не только для изомеров, но и для *изобаров* — изотопов разных элементов с одинаковым массовым числом. В таком случае превращение **А** в **Б** — ядерная реакция, и теперь всё становится на свои места: **А** и **Б** — оксиды состава $^{249}Э_2O_3$. Итак, осталось определить металлы. Это можно сделать, например, исходя из периода полураспада (известно, что элемент **А** распадается достаточно медленно, а элемент **Б** более стабилен, чем **А**). Для ^{249}Bk период полураспада составляет 330 дней, для ^{249}Cf — 351 год, ^{249}Cm — 64 минуты. Условию задачи удовлетворяют ^{249}Bk (металл в оксиде **А**) и ^{249}Cf (металл в оксиде **Б**). Причина более высокого содержания металла в промышленно получаемом оксиде: ^{249}Bk образуется в том числе в ходе бета-распадов. Выделяющиеся электроны частично восстанавливают оксид до металла.

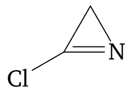
Органика, уровень 2, задача 10

Расшифруйте следующую цепочку:



Известно, что **X** — газ. Продукты гидрирования газообразны, но при охлаждении целиком превращаются в твёрдое вещество **Y**.

Решение. Начнём решать задачу с середины, а именно с вещества $C_2H_6N_2O$. Данное вещество образуется из **Z** и **X**, т. е. по сути в его образовании участвуют две молекулы **X**. Поскольку **X** — единственный в первой части цепочки источник C и N, он должен содержать по одному атому углерода и азота. Далее, при гидрировании **X** даёт осадок (или твёрдое вещество), который в реакции с NaOH выделяет газ. Последняя реакция типична для аммониевых солей. Следовательно, **Y** — это некая аммониевая соль, и газ **X** должен являться для неё источником и катиона, и аниона. Тогда на роль **X** подходит галогенциан (ClCN или BrCN). На наличие хлора в **X** указывает конечный продукт цепочки. Тогда дальнейшее решение достаточно очевидно: **Y** — $CH_3NH_3^+Cl^-$, **Z** — CH_3NH_2, **W** — CH_3NHCN, $C_2H_6N_2O$ — $CH_3NHC(O)NH_2$ — N-метилмочевина, продукт реакции с азотистой кислотой — $CH_3N(NO)C(O)NH_2$ — N-метил-N-нитрозомочевина. Обработка этого вещества NaOH является классическим способом получения диазометана (**L**). Диазометан в реакции с хлорцианом может давать продукт циклоприсоединения:



Данный продукт при гидролизе превращается в хлорид глицина $NH_2CH_2COOH \cdot HCl$ (понять направление гидролиза легко — в каждой связи гетероатом–углерод **X**–C гетероатом остаётся с водородом **X**H, а углерод — с кислородом C–OH).

Органика, уровень 3, задача 55

Вещества **А**, **Б**, **В** — изомерные сложные эфиры, кипящие ниже 100 °C. Эфир **А** неустойчив в воде, **Б** и **В** устойчивы. Продукты гидролиза эфира **А**, а также эфиры **Б** и **В** реагируют в условиях реакции серебряного зеркала, причём известно, что из 2,1 г любого из этих эфиров образуется соответственно 5,4 г осадка (из **А**), 22,2 г осадка (из **Б**), 6,0 г осадка (из **В**). Известно также, что на нейтрализацию продуктов гидролиза 2,1 г эфира **А** требуется 2,0 г NaOH. Найдите эфиры и напишите уравнения реакций.

Решение. Рассчитаем молярную массу эфира **А** исходя из количества NaOH. Она составит 42 г на моль NaOH. Очевидно, что на сложный эфир этого не хватит, и нужно её удвоить до 84 г/моль. Записав брутто-формулу сложного эфира $C_xH_yO_2$, получим $12x + y = 52$ г/моль, $x = 4$, $y = 4$, то есть **А** — $C_4H_4O_2$. Теперь нужно выяснить, почему коли-

чество NaOH, требующееся на нейтрализацию продуктов гидролиза, вдвое больше количества сложного эфира. Это условие означает, что второй продукт реакции (спирт) тоже кислый. С другой стороны, степень ненасыщенности сложного эфира указывает на наличие тройной связи. Гидролиз эфиров состава $RCOOC{\equiv}CR'$ приводит к образованию RCOOH и $R'C{\equiv}COH$, причём образующиеся терминальные гидроксиацетилены быстро гидратируются с образованием кислоты. Следовательно, для **А** возможны следующие варианты: $HCOOC{\equiv}CCH_3$, $CH_3COOC{\equiv}CH$. В первом случае продукты гидролиза — муравьиная и пропионовая кислоты — реагируют с Ag_2O, во втором случае получается уксусная кислота, которая не реагирует с Ag_2O. Итак, **А** — $HCOOC{\equiv}CCH_3$. Проверим массу осадка с Ag_2O: она равна

$$108\ \text{г/моль} \cdot 2 \cdot \frac{2{,}1\ \text{г}}{84\ \text{г/моль}} = 5{,}4\ \text{г},$$

как в условии.

Вещества **Б** и **В** изомерны **А**. Рассчитаем молярную массу осадка, образующегося из **В**. Она составляет 240 г/моль, значит, это Ag_2C_2. Данный продукт может образовываться из $HC{\equiv}CCOOH$ в результате декарбоксилирования. Тогда **В** — $HC{\equiv}CCOOCH_3$.

Наконец, **Б** в реакции серебряного зеркала даёт 22,2 г осадка, что соответствует молярной массе 888 г/моль. Это 6 моль серебра и Ag_2C_2. 2 моль серебра образуются из муравьиной кислоты HCOOH. Тогда второе вещество — пропаргиловый спирт $HC{\equiv}CCH_2OH$. С одной стороны, он не должен вступать в реакцию серебряного зеркала, а должен давать осадок ацетиленовой серебряной соли. С другой стороны, данное вещество является продуктом конденсации ацетилена и формальдегида, причём последние два продукта при реакции с аммиачным раствором оксида серебра дают как раз Ag_2C_2 и Ag в соотношении 1 : 4. Если предположить, что произошла ретро-конденсация под действием щелочной среды, то масса осадка как раз и будет равна 22,2 г. Значит, **Б** — $HC{\equiv}CCH_2OC(O)H$.

Органика, уровень 4, задача 16

Органическое вещество **X** реагирует с бромной водой с образованием в качестве единственного продукта твёрдого вещества **Y**, масса которого в 2,04 раза больше массы взятого на реакцию вещества **X**. Продукт **Y** хорошо растворим в воде и в растворе реагирует с раствором нитрата серебра (нитрат серебра взят без избытка) с образованием чёрного осадка. Известно, что этот осадок частично растворяется при подщелачивании раствора над осадком. Найдите вещества.

Решение. Это типичный пример задачи с заведомо недостаточным условием, в котором единственные численные данные могут использоваться только для проверки гипотезы. Поэтому сначала попробуем разобраться в химии происходящего.

Начнём с конца. Осадок, содержащий серебро, частично растворяется при подщелачивании раствора. Как известно, соли серебра хорошо растворяются за счёт комплексообразования, причём комплексы с аминами образуются как раз в щелочной среде. Значит, продукт **Y** может быть солью амина.

Теперь вернёмся к реакции с бромом. Судя по условию, формально произошла реакция присоединения, так как образовался единственный продукт. С другой стороны, при «традиционном» присоединении по кратным связям солеобразное вещество не образуется — получается обычное дибромпроизводное. Помимо присоединения по кратным связям, бром может выступать в роли окислителя, сам при этом восстанавливаясь до бромид-иона. В нашем случае это как раз подходит. Однако для того, чтобы масса продукта равнялась массе реагентов, необходимо, чтобы уравнение реакции имело вид

$$2H\mathbf{Z}NH_2 + Br_2 = (\mathbf{Z}NH_3)_2^{2+}Br_2^-,$$

где **Z** неизвестно, т. е. чтобы при окислении **X** образовывались протоны, которые шли бы на протонирование аминогруппы. Написав уравнение реакции, легко вспомнить реальный химический пример подобного окисления — окислительная димеризация тиолов.

Теперь можно рассчитать молярную массу **X**. Составим уравнение увеличения массы:

$$\frac{2M(\mathbf{X}) + 160}{2M(\mathbf{X})} = 2{,}04.$$

Отсюда получаем, что $M(\mathbf{X}) = 77$ г/моль. Таким образом, на группу **Z** приходится 60 г/моль. Вычитая серу, получаем 28 г/моль, т. е. CH_2CH_2. Следовательно, **X** — $NH_2CH_2CH_2SH$. Продукт реакции с бромом — $(NH_3CH_2CH_2S)_2^{2+}Br_2^-$. Чёрный осадок, образующийся при реакции с оксидом серебра, является смесью Ag_2S и AgBr.

Комбинированные задачи, задача 2

На 100 г охлаждённого до −5 °C 10 %-ного раствора соли **X**, не содержащей хлора и содержащей щелочной металл **M**, подействовали 30 %-ной хлорной кислотой до прекращения выпадения осадка. При этом получили 15,66 г осадка (выход 95 %), содержащего 15,27 % хлора. Если на полученный осадок подействовать крепким раствором

MOH (но не $\mathbf{M}_2CO_3$), то в растворе вновь образуется соль **X**, а масса осадка не изменится. Действие избытка бромной воды на образец раствора исходной соли приводит к выпадению бесцветного осадка с массовой долей брома 66,85 %. Определите соль и напишите уравнения реакций.

Решение. Представим соль **X** в виде **MA**, где **A** — анион. Тогда в простейшем случае при реакции с $HClO_4$ образуются перхлорат металла $\mathbf{M}ClO_4$ и кислота H**A**. Так как при действии на осадок **M**OH снова образуется **MA**, осадок содержит в каком-то виде анион **A**. Если осадок представляет собой H**A** или смесь H**A** + $\mathbf{M}ClO_4$, то при действии на него MOH масса должна уменьшиться за счёт растворения H**A**.

Это значит, что наше первое предположение о выпадении H**A** в осадок неверно. С другой стороны, осадок может содержать анион **A** в некоем «замаскированном» виде. Известно, что $HClO_4$ — сильная кислота, и если кислота **A** амфотерна, то в осадке может находиться её соль $H_2\mathbf{A}^+ClO_4^-$. Тогда реакция с **M**OH пройдёт следующим образом:

$$2\mathbf{M}OH + H_2\mathbf{A}^+ClO_4^- = \mathbf{M}ClO_4 + \mathbf{MA} + 2H_2O.$$

Поскольку соль **MA** остаётся в растворе, в осадок выпадает перхлорат металла $\mathbf{M}ClO_4$. Отсутствие изменения массы осадка говорит о том, что $M(\mathbf{M}) = 2 + M(\mathbf{A})$. Кроме того, так как молярные массы веществ $H_2\mathbf{A}ClO_4$ и $\mathbf{M}ClO_4$ равны, массовые доли хлора в них тоже равны. Тогда, учитывая массовую долю хлора в солях (15,27 %), молярная масса металла **M** — 133 г/моль, что соответствует цезию (его перхлорат действительно малорастворим). Следовательно, масса кислоты H**A** — 132 г/моль. Реакция с бромом является типичной для фенолов, и массовая доля брома соответствует замещению трёх атомов водорода. Однако тогда молярная масса кислоты H**A** составит 122 г/моль, что не соответствует условию.

В этот момент у вас может возникнуть ощущение, что всё решение неправильно, однако на самом деле до ответа всего один маленький шаг.

Мы не использовали ещё одно количественное условие — соотношение массы осадка и соли **X**. Поскольку молярные массы перхлората кислоты H**A** и цезия равны 232,5 г/моль и они образуются в соотношении 1 : 1, количество вещества исходной соли **X** (при выходе 95 %) равно 0,03545 моль. Тогда молярная масса соли **X** — 282 г/моль. На $\mathbf{A}^-$ приходится 149 г/моль.

Итак, молярная масса аниона $\mathbf{A}^-$ в цезиевой соли — 149 г/моль; молярная масса кислоты H**A** в перхлорате — 132 г/моль, а молярная

масса кислоты H**A** в реакции с бромной водой — 122 г/моль. Первые два числа отличаются на 18 г/моль — это соответствует одной молекуле воды. Последнее число отличается от первого на 28 г/моль. Если не отказываться от предположения, что с бромной водой образуется трибромфенол (точнее, диметилтрибромфенол), то в соли **X** к нему прибавляется 28 г/моль. Это два азота. Следовательно, в **X** формула аниона — $C_6H_3(CH_3)_2N_2O^-$. Это анион фенилдиазотата, образующийся в щелочной среде из фенилдиазония. Тогда понятно, почему с HCl масса катиона меньше на 18 г/моль, — это соль катиона фенилдиазония. Наконец, с бромом происходит отщепление азота и бромирование в два *орто*- и одно *пара*-положение, следовательно, метильные группы находятся в *мета*-положении к диазогруппе.

Физическая химия, задача 14

Терефталевая кислота этерифицируется этиловым спиртом при мольном соотношении кислота — спирт, равном $1 : X$. Константы этерификации кислоты до моноэфира и моноэфира до диэфира равны соответственно $K_1 = 180$ и $K_2 = 60$.

1. При каком X выход моноэфира по кислоте в равновесной смеси максимален?
2. Решите задачу для произвольных K_1 и K_2.

Решение. Пусть **A** — кислота, **B** — спирт, **ME** — моноэфир, **DE** — диэфир, **W** — H_2O. Будем решать сразу в общем случае.

Из выражений для констант равновесия находим

$$[\mathbf{ME}] = \frac{K_1[\mathbf{A}][\mathbf{B}]}{[\mathbf{W}]}, \quad [\mathbf{DE}] = \frac{K_1K_2[\mathbf{A}][\mathbf{B}]}{[\mathbf{W}]^2}.$$

Мольная доля моноэфира в равновесной смеси составляет

$$\alpha_{\mathrm{ME}} = \frac{[\mathbf{ME}]}{[\mathbf{A}]+[\mathbf{ME}]+[\mathbf{DE}]} = \frac{\dfrac{K_1[\mathbf{A}][\mathbf{B}]}{[\mathbf{W}]}}{[\mathbf{A}]+\dfrac{K_1[\mathbf{A}][\mathbf{B}]}{[\mathbf{W}]}+\dfrac{K_1K_2[\mathbf{A}][\mathbf{B}]}{[\mathbf{W}]^2}} = \frac{1}{\dfrac{[\mathbf{W}]}{K_1[\mathbf{B}]}+1+\dfrac{K_2[\mathbf{B}]}{[\mathbf{W}]}}.$$

Теперь надо найти экстремум α_{ME}; как видим, переменная по сути одна ($[\mathbf{W}]/[\mathbf{B}]$), обозначим её x. Тогда

$$\alpha_{\mathrm{ME}}(x) = \frac{1}{\dfrac{x}{K_1}+1+\dfrac{K_2}{x}}.$$

Найдём экстремум этой функции. Он является решением уравнения

$$\frac{1}{K_1} - \frac{K_2}{x} = 0, \quad x = \sqrt{K_1K_2}, \quad \frac{[\mathbf{W}]}{[\mathbf{B}]} = \sqrt{K_1K_2}.$$

Подставляя это соотношение в формулы для [**ME**] и [**DE**], получаем

$$[\mathbf{ME}] = [\mathbf{A}]\sqrt{\frac{K_1}{K_2}}, \quad [\mathbf{DE}] = [\mathbf{A}].$$

Определим, чему равно равновесное количество вещества **B**. Это можно сделать из материального баланса по воде:

$$[\mathbf{W}] = [\mathbf{ME}] + 2[\mathbf{DE}] = [\mathbf{A}]\sqrt{\frac{K_1}{K_2}} + 2[\mathbf{A}].$$

С другой стороны,

$$[\mathbf{W}] = [\mathbf{B}]\sqrt{K_1K_2}.$$

Отсюда находим равновесное количество вещества **B**:

$$[\mathbf{B}] = \frac{[\mathbf{A}]}{K_2} + 2\frac{[\mathbf{A}]}{\sqrt{K_1K_2}}.$$

Теперь посчитаем суммарное количество веществ **A** и **B** в начале реакции:

$$[\mathbf{A}]_0 = [\mathbf{A}] + [\mathbf{ME}] + [\mathbf{DE}] = 2[\mathbf{A}] + [\mathbf{A}]\sqrt{\frac{K_1}{K_2}},$$

$$[\mathbf{B}]_0 = [\mathbf{B}] + [\mathbf{ME}] + 2[\mathbf{DE}] = \frac{[\mathbf{A}]}{K_2} + 2\frac{[\mathbf{A}]}{\sqrt{K_1K_2}} + [\mathbf{A}]\sqrt{\frac{K_1}{K_2}} + 2[\mathbf{A}].$$

Тогда

$$\frac{[\mathbf{B}]_0}{[\mathbf{A}]_0} = 1 + \frac{\dfrac{1}{K_2} + \dfrac{2}{\sqrt{K_1K_2}}}{2 + \sqrt{\dfrac{K_1}{K_2}}} = 1 + \frac{\dfrac{\sqrt{K_1} + 2\sqrt{K_2}}{K_2\sqrt{K_1}}}{\dfrac{\sqrt{K_1} + 2\sqrt{K_2}}{\sqrt{K_2}}} = 1 + \frac{1}{\sqrt{K_1K_2}}.$$

При $K_1 = 180$ и $K_2 = 60$ получаем $X = \dfrac{[\mathbf{B}]_0}{[\mathbf{A}]_0} = 1{,}0096$.

Магазин «Математическая книга»

Книги издательства МЦНМО можно приобрести в магазине «Математическая книга» в Москве по адресу: Б. Власьевский пер., д. 11; тел. (495) 745-80-31; biblio.mccme.ru

Книга — почтой: biblio.mccme.ru/shop/order

Книги в электронном виде: www.litres.ru/mcnmo

Мы сотрудничаем с интернет-магазинами

- Книготорговая компания «Абрис»; тел. (495) 229-67-59, (812) 327-04-50; www.umlit.ru, www.textbook.ru, абрис.рф
- Интернет-магазин «Книга.ру»; тел. (495) 744-09-09; www.kniga.ru

Наши партнеры в Москве и Подмосковье

- Московский Дом Книги и его филиалы (работает интернет-магазин); тел. (495) 789-35-91; www.mdk-arbat.ru
- Магазин «Молодая Гвардия» (работает интернет-магазин): ул. Б. Полянка, д. 28; тел. (499) 238-50-01, (495) 780-33-70; www.bookmg.ru
- Магазин «Библио-Глобус» (работает интернет-магазин): ул. Мясницкая, д. 6/3, стр. 1; тел. (495) 781-19-00; www.biblio-globus.ru
- Спорткомплекс «Олимпийский», 5-й этаж, точка 62; тел. (903) 970-34-46
- Сеть киосков «Аргумент» в МГУ; тел. (495) 939-21-76, (495) 939-22-06; www.arg.ru
- Сеть магазинов «Мир школьника» (работает интернет-магазин); тел. (495) 715-31-36, (495) 715-59-63, (499) 182-67-07, (499) 179-57-17; www.uchebnik.com
- Сеть магазинов «Шаг к пятерке»; тел. (495) 728-33-09, (495) 346-00-10; www.shkolkniga.ru
- Издательская группа URSS, Нахимовский проспект, д. 56, Выставочный зал «Науку — Всем», тел. (499) 724-25-45, www.urss.ru
- Книжный магазин издательского дома «Интеллект» в г. Долгопрудный: МФТИ (новый корпус); тел. (495) 408-73-55

Наши партнеры в Санкт-Петербурге

- Санкт-Петербургский Дом книги: Невский пр-т, д. 62; тел. (812) 314-58-88
- Магазин «Мир науки и медицины»: Литейный пр-т, д. 64; тел. (812) 273-50-12
- Магазин «Новая техническая книга»: Измайловский пр-т, д. 29; тел. (812) 251-41-10
- Информационно-книготорговый центр «Академическая литература»: Васильевский остров, Менделеевская линия, д. 5
- Киоск в здании физического факультета СПбГУ в Петергофе; тел. (812) 328-96-91, (812) 329-24-70, (812) 329-24-71
- Издательство «Петроглиф»: Фарфоровская, 18, к. 1; тел. (812) 560-05-98, (812) 943-80-76; k_i_@bk.ru
- Сеть магазинов «Учебная литература»; тел. (812) 746-82-42, тел. (812) 764-94-88, тел. (812) 235-73-88 (доб. 223)

Наши партнеры в Челябинске

- Магазин «Библио-Глобус», ул. Молдавская, д. 16, www.biblio-globus.ru

Наши партнеры в Украине

- Александр Елисаветский. Рассылка книг наложенным платежом по Украине: тел. 067-136-37-35; df-al-el@bk.ru